

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-227435
(P2000-227435A)

(43)公開日 平成12年8月15日 (2000.8.15)

(51)Int.Cl.⁷
G 0 1 N 37/00

識別記号

F I
G 0 1 N 37/00

テマコト(参考)
C
G
Y

C 0 1 B 31/02
G 1 1 B 5/127

1 0 1

C 0 1 B 31/02
G 1 1 B 5/127

1 0 1 F
A

審査請求 未請求 請求項の数13 書面 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-116939

(71)出願人 599004210

中山 喜萬

大阪府枚方市香里ヶ丘1-14-2 9号棟
404

(22)出願日 平成11年3月19日 (1999.3.19)

(71)出願人 591040292

大研化学工業株式会社
大阪府大阪市城東区放出西2丁目7番19号

(31)優先権主張番号 特願平10-376642

(72)発明者 中山 喜萬

大阪府枚方市香里ヶ丘1丁目14番地の2
9-404

(32)優先日 平成10年12月3日 (1998.12.3)

(74)代理人 100084342

弁理士 三木 久巳

(33)優先権主張国 日本 (JP)

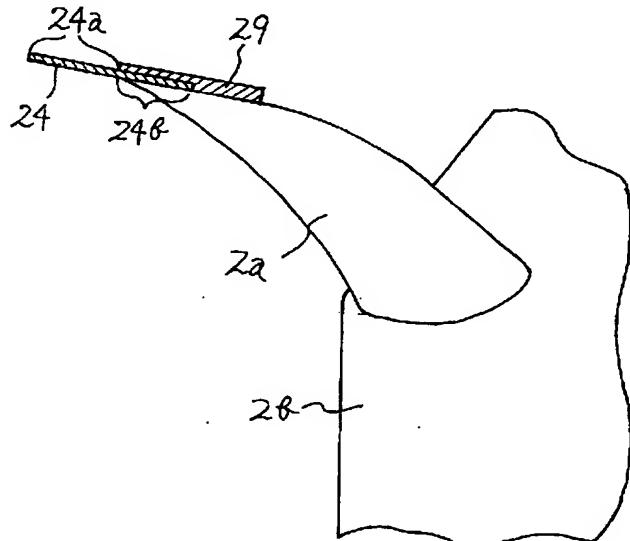
最終頁に続く

(54)【発明の名称】電子装置の表面信号操作用プローブ及びその製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】走査型プローブ顕微鏡に使用できる高分解能で高剛性・高曲げ弾性のプローブを実現し、高分解能の表面原子像を撮像する。また、高密度の磁気情報処理装置に使用できる高精度の入出力用プローブを実現する。

【解決手段】電子装置の表面信号操作用プローブは、ナノチューブ24と、このナノチューブ24を保持するホルダー2aと、ナノチューブ24の先端部24aを突出させた状態でその基端部24bをホルダ一面に固定する固定手段から構成され、ナノチューブ24の先端部24aを探針として使用する。また、固定手段の一例としてコーティング膜29を形成する。中間部24cにもコーティング膜を形成すると、探針強度と分解能が増加する。ナノチューブにはカーボンナノチューブ(CNT)、BCN系ナノチューブ、BN系ナノチューブ等の一般的なナノチューブを使用できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ナノチューブ24と、このナノチューブ24を保持するホルダー2aと、前記ナノチューブ24の先端部24aを突出させた状態でその基端部24bをホルダー面に固定させる固定手段から構成され、前記先端部24aを探針として表面信号を走査することを特徴とした電子装置の表面信号走査用プローブ。

【請求項2】 前記固定手段はコーティング膜29であり、そのコーティング膜により前記基端部24bを含む所要領域を被覆してナノチューブ24をホルダー2aに固定させる請求項1記載の表面信号操作用プローブ。

【請求項3】 複数本のナノチューブ24を束ね、しかもその中の1本を一番前方に突出させたNT束25を形成し、このNT束25を前記ナノチューブ24としてホルダー2aに固定させた請求項1記載の表面信号操作用プローブ。

【請求項4】 前記ナノチューブ24の突出した先端部24aの基端部24bに近い中間部24cに補強用コーティング膜30を形成した請求項2又は3記載の表面信号操作用プローブ。

【請求項5】 前記電子装置が走査型プローブ顕微鏡であり、前記ナノチューブ24が探針として試料表面の物理的・化学的作用を検出する請求項1ないし4記載の表面信号操作用プローブ。

【請求項6】 前記ホルダー2aを導電性材料から形成した請求項5記載の走査型トンネル顕微鏡のプローブ。

【請求項7】 前記ホルダー2aをカンチレバー2bに突設している請求項5記載の原子間力顕微鏡のプローブ。

【請求項8】 前記電子装置が磁気情報処理装置であり、前記ナノチューブ24により磁気記録媒体に対し磁気情報を入出力する請求項1ないし4記載の表面信号操作用プローブ。

【請求項9】 前記ナノチューブ24はカーボンナノチューブ、BCN系ナノチューブまたはBN系ナノチューブである請求項1ないし8記載の表面信号操作用プローブ。

【請求項10】 探針となるナノチューブ24を分散させた電気泳動液20内の電極22・23間に電圧を印加して電極にナノチューブを突出状に付着させる第1工程と、このナノチューブ24を突出状に付着させた電極とホルダー2aを極微接近させ、ナノチューブの先端部24aが突出した状態でその基端部24bがホルダー面に付着するようにナノチューブ24をホルダー2aに転移させる第2工程と、ホルダー面に付着したナノチューブの基端部を少なくとも含む所要領域をコーティング処理してこのコーティング膜29によりナノチューブ24をホルダー2aに固定させる第3工程からなることを特徴とする電子装置の表面信号操作用プローブの製造方法。

【請求項11】 前記第2工程を電子顕微鏡内で実観察

しながら操作し、必要な場合には電極とホルダー間に電圧を印加してナノチューブの転移を促進させる請求項10記載の表面信号操作用プローブの製造方法。

【請求項12】 複数本のナノチューブを束ね、しかもその中の1本を一番前方に突出させたNT束25を形成し、このNT束25を前記カーボンナノチューブ24としてホルダー2aに固定させた請求項10又は11記載の表面信号操作用プローブの製造方法。

【請求項13】 前記ナノチューブ24はカーボンナノチューブ、BCN系ナノチューブまたはBN系ナノチューブである請求項10ないし12記載の表面信号操作用プローブの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はカーボンナノチューブ、BCN系ナノチューブ、BN系ナノチューブ等のナノチューブを探針として使用する電子装置の表面信号操作用プローブに関し、更に詳細には、ナノチューブをホルダーに固定させる具体的方法を実現して、例えば、試料表面の物理的・化学的作用を検出して試料表面像を撮像する走査型プローブ顕微鏡の探針として用いたり、磁気ディスク装置の入出力用探針として用いることの出来る電子装置の表面信号操作用プローブ及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、試料表面を高倍率に観察する顕微鏡として電子顕微鏡があったが、真空中でなければ電子ビームが飛ばないために実験技術上で種々の問題があった。ところが、近年、大気中でも表面を原子レベルで観察できる走査型プローブ顕微鏡と云う顕微鏡技術が開発されるに至った。プローブの最先端にある探針を試料表面に原子サイズで極微接近させると、個々の試料原子からの物理的・化学的作用を探針で検出し、探針を表面上に走査させながら検出信号から試料表面像を現出させる顕微鏡である。

【0003】その最初のものは走査型トンネル顕微鏡(STMとも略称する)で、先端の先鋒な探針を試料表面からの引力を感知する距離、例えば約1nm(引力領域)まで接近させると、試料原子と探針間にトンネル電流が流れ出す。試料表面には原子レベルで凹凸があるから、トンネル電流が一定になるように探針を遠近させながら、探針を試料表面に対し走査させる。探針の遠近信号が表面の凹凸に対応するので、試料表面像を原子レベルで撮像できる装置である。その弱点は、分解能を上げるために、導電性材料からなる探針の先端を先鋒化しなければならない点である。

【0004】STMの探針は、白金、白金イリジウム、タンゲステンなどの線材を先鋒化処理して形成される。先鋒化処理には機械的研磨法と電解研磨法が用いられる。例えば、白金イリジウムは工具のニッパで切断する

だけで鋭い破断面が得られる。しかし、再現性が不確定であるだけでなく、その先端曲率半径は100nm前後と大きく、凹凸のある試料表面の鮮明な原子像を得るには不十分である。

【0005】電解研磨法はタンゲステン探針に利用される。図19は電解研磨装置の概略図である。白金電極80と探針となるタンゲステン電極81を交流電源82に接続して亜硝酸ナトリウム水溶液83中に吊り下げる。タンゲステン電極81は電流が流れるにつれて次第に溶液中で溶解され、先端が針状に仕上がる。研磨終了時には先端が液面から離れ、図20に示すタンゲステン探針84が完成する。しかし、このタンゲステン探針でも先端曲率半径は100nm程度で、数原子以上の凹凸を鮮明に撮像することは出来ない。

【0006】次に開発された走査型プローブ顕微鏡は原子間力顕微鏡（AFMと略称する）である。STMではトンネル電流を流すために探針及び試料が原則として導電体でなければならない。そこで、非導電性物質の表面を見るためにAFMが開発された。この装置では図21に示すカンチレバー85が用いられる。このカンチレバー85の後方はサブストレート86に固定され、前方にはピラミッド状の探針87が形成されている。探針の先端には先鋭化処理により先鋒部88が形成される。サブストレート86は走査駆動部に装着される。先鋒部88を試料表面に3Å（0.3nm）位まで接近させると、試料原子から斥力を受ける状態になる。この状態で探針を試料表面に沿って走査すると、表面の凹凸に応じて前記斥力により探針87が上下変動し、カンチレバー85が「てこ」のようにそれに応じて撓む。この撓みをカンチレバー85の背面に照射されたレーザービームの反射角度のずれにより検出して表面像を現出せるものである。

【0007】図22は、前記探針の半導体プレーナ技術による製造工程図である。シリコンウェハ89の両面に酸化膜90を形成し、その一部にリソグラフィーとエッチングで凹部91を作り、その部分も酸化膜92で被覆する。酸化膜90、92を窒素処理によりSi₃N₄膜93に変化させ、裏面全体および一部をエッチングして切断部94を作る。一方、ガラス95に大凹部96を形成し、前記Si₃N₄膜93上に陽極接合させる。この後、ガラス部97をカットし、シリコン部98をエッチング除去して、レーザー反射用の金膜99を形成すると、目的の探針が出来上がる。即ち、カンチレバー85、サブストレート86、探針87および先鋒部88が完成する。

【0008】このプレーナ技術は量産に向いているが、先鋒部88をどこまで先鋭化できるかが問題である。結局凹部91の先端を鋭利にエッチング処理するか、又は探針87の先端をエッチングして鋭利化することになる。しかし、これらのエッチング処理でも、先鋒部88

の先端曲率半径を10nmより小さくすることは困難であった。試料表面の凹凸は原子サイズであり、これを鮮明に映像化するには10nm以下にする必要があるが、この技術では達成することは不可能であった。

【0009】人工研磨やプレーナ技術が無理となれば、プローブの決め手となる探針に何を用いるかが重要な問題になる。一つはウイスカー（ひげ結晶）を用いる方向である。実際、酸化亜鉛ウイスカーが探針として利用された。プレーナ技術によるピラミッド探針よりも、ウイスカー探針は先端角や先端曲率が小さいためにシャープな映像が得られる。しかし、ウイスカーの製造法が確立しておらず、同時にSTM用の導電性ウイスカーを作ることはまだ試されていない。また、断面直径が10nm以下の望まれるウイスカーはまだ得られていない現状である。また、これらの探針は試料表面との強い接触で容易に壊れたり、通常の使用状態でもすぐに摩耗して使用不能になるなど問題が多かった。

【0010】そこで、近年になってカーボンナノチューブを探針に利用しようとするアイデアが出現した。カーボンナノチューブは導電性であるため、AFMにもSTMにも利用することが出来る。J. Am. Chem. Soc. 120巻(1998年)603頁に、生物システムを映像化する高分解能プローブとしてカーボンナノチューブ探針が提案されている。しかし、一番重要な点、即ちカーボン混合物中からカーボンナノチューブだけをどのように収集するか、どのようにしてホルダーにカーボンナノチューブを固定するのかについては全く未解決である。この文献においても、たまたまカーボンナノチューブがホルダーに付着したものを利用しているに過ぎないのである。また、カーボンナノチューブ以外に、ナノチューブとしてBCN系ナノチューブやBN系ナノチューブが開発されているが、これらのナノチューブの利用法については全く未知の領域であった。

【0011】また話は変わるが、近年、コンピュータのメモリ容量が増大するにつれ、メモリ装置がフロッピーディスク装置からハードディスク装置へ、更に高密度ディスク装置へと進化しつつある。小さな空間により高密度に情報を詰め込むと、1情報当たりのサイズが小さくなるため、その入出力用の探針もより微細なものが必要になってくる。従来の磁気ヘッド装置では一定以上に小さくすることは不可能であり、高密度化への動向に対し限界が生じていた。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、探針を先鋭化する系統的な従来技術は、金属線材の電解研磨加工や半導体のリソグラフィーとエッチング処理である。しかし、これらの処理では探針の先端曲率半径を100nm程度にしか先鋭化できないので、試料表面の数原子以上の凹凸を鮮明に映像化することはとても困難であった。また、金属線材をニッパなどの工具で機械的に

切断して得られる先鋒度も凹凸像を鮮明に捉えるには不十分であった。ウィスカーやまだ不確定な技術であり、カーボンナノチューブ等のナノチューブ探針に到っては、今後の課題であった。また、従来の磁気ヘッド装置もサイズ的には限界に近づいていた。

【0013】従って、本発明が目的とするものは、ナノチューブを表面信号操作用の探針として利用することを提案し、ナノチューブ探針のプローブの具体的構造とその製造方法を確立することである。このナノチューブ探針が、探針走査時に原子凸部に当たっても簡単に破損したりしない探針であること、その時に探針がホルダーから外れないように探針をホルダーに強固に固定できること、更に探針を安価に量産できることを示すことである。また、従来高分解能の観察が不可能だった生体試料を鮮明に観察できる事を示すことである。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は上記課題を達成するためになされたものであり、本発明に係る電子装置の表面信号操作用プローブは、ナノチューブと、このナノチューブを保持するホルダーと、前記ナノチューブの先端部を突出させた状態でその基端部をホルダー面に固定する固定手段から構成され、前記先端部を探針として表面信号を操作する点に特徴を有する。前記固定手段がコーティング膜であり、このコーティング膜により前記基端部を含む所要領域を被覆してナノチューブをホルダーに固定させる表面信号操作用プローブを提案する。また、複数本のナノチューブを束ね、しかもその中の1本を一番前方に突出させたNT束を形成し、このNT束を前記ナノチューブとしてホルダーに固定させた表面信号操作用プローブを提案する。同時に、ナノチューブの先端部のうち基端部に近い中間部にも補強用のコーティング膜を形成した表面信号操作用プローブを提案する。

【0015】前記電子装置が走査型プローブ顕微鏡であり、前記ナノチューブが探針として試料表面の物理的・化学的作用を検出する表面信号操作用プローブを提案する。この走査型プローブ顕微鏡には、走査型トンネル顕微鏡や原子間力顕微鏡などが含まれている。また、前記電子装置が磁気情報処理装置であり、前記ナノチューブにより磁気記録媒体に対し磁気情報を入出力する表面信号操作用プローブを提案する。更に、前記ナノチューブがカーボンナノチューブ、BCN系ナノチューブまたはBN系ナノチューブである表面信号操作用プローブを提案する。

【0016】このプローブの製造方法として、探針となるナノチューブを分散させた電気泳動液内に電極間に電圧を印加して電極にナノチューブを突出状に付着させる第1工程と、このナノチューブを突出状に付着させた電極とホルダーを極微接近させ、ナノチューブの先端部が突出した状態でその基端部がホルダー面に付着するようナノチューブをホルダーに転移させる第2工程と、ホ

ルダー面に付着したナノチューブの基端部領域を含む所要領域をコーティング処理してこのコーティング膜によりナノチューブをホルダーに固定させる第3工程からなる電子装置の表面信号操作用プローブの製法を提案する。

【0017】前記第2工程を走査型電子顕微鏡内で実観察しながら操作し、必要な場合には電極とホルダー間に電圧を印加してナノチューブの転移を促進させるプローブの製法を提案する。複数本のナノチューブを束ね、し

かもその中の1本を一番前方に突出させたNT束を形成し、このNT束を前記ナノチューブとしてホルダーに固定させた上記の表面信号操作用プローブの製法を提案する。更に、前記ナノチューブがカーボンナノチューブ、BCN系ナノチューブまたはBN系ナノチューブである表面信号操作用プローブの製法を提案する。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明における電子装置とは、表面信号を操作するプローブを用いた電子装置を云う。例えば、走査型プローブ顕微鏡は本電子装置に含まれ、これはプローブを用いて試料の表面原子配列を撮像する装置である。また、磁気情報処理装置も本電子装置に含まれ、例えばハードディスクなどの磁気ディスク装置は磁気ヘッドをプローブとして、磁気情報を入出力している。従って、この発明の表面信号操作用プローブは、相手表面の状態や信号を検出するだけでなく、相手表面との間に信号をやりとりする場合も含んでいる。以下には、本発明における電子装置として、主に走査型プローブ顕微鏡を取り上げて本発明を詳しく説明する。

【0019】走査型プローブ顕微鏡とは、プローブの探針により試料表面の原子から受ける物理的・化学的作用を検出し、探針を表面上に走査させながら検出信号から試料表面像を現出させる顕微鏡のことである。探針は物理的・化学的作用を検出するセンサーであり、プローブはその探針を取り付けたものを云う。プローブの構造は検出する物理的・化学的作用、即ち顕微鏡の種類毎に異なるが、共通するものは、微小な探針とこの探針を一体に固定した探針ホルダーである。本発明では探針としてナノチューブを用いる。

【0020】走査型プローブ顕微鏡には、トンネル電流を検出する走査型トンネル顕微鏡(STM)、ファンデルワールス力で表面凹凸を検出する原子間力顕微鏡(AFM)、表面の違いを摩擦力で検出する水平力顕微鏡(LFM)、磁性探針と試料面の磁界領域間の磁性相互作用を検出する磁気力顕微鏡(MFM)、試料と探針間に電圧を印加して電界力勾配を検出する電界力顕微鏡(EFM)、化学官能基の表面分布を画像化する化学力顕微鏡(CFM)等がある。これらの顕微鏡はその特有の物理的・化学的作用を探針で検出して表面の原子配置を撮像しようとする点で共通する。

【0021】図1は本発明が適用される走査型トンネル

顕微鏡（STM）の構成図である。ナノチューブ探針1はホルダー2aに固着されて検出用のプローブ2となる。固着法は後述する。このホルダー2aをホルダーセット部3の切り溝3aに嵌合してバネ圧で着脱自在に固定する。Xピエゾ4x、Yピエゾ4y、Zピエゾ4zからなる走査駆動部4はホルダーセット部3をXYZの3次元方向に伸縮走査してナノチューブ探針1の試料5に対する走査を実現する。6はバイアス電源、7はトンネル電流検出回路、8はZ軸制御回路、9はSTM表示装置、10はXYZ走査回路である。

【0022】各XYZ位置においてトンネル電流が一定になるようにZ軸制御回路でナノチューブ探針1をZ方向に伸縮制御し、この移動量がZ軸方向の凹凸量になる。ナノチューブ探針1をXYZ走査するに従いSTM表示装置に試料5の表面原子像が表示される。本発明ではナノチューブ探針1を交換する場合には、ホルダー2aをホルダーセット部3から取り外してプローブ2として一体で交換する。

【0023】図2は原子間力顕微鏡（AFM）の構成図で、ナノチューブ探針1はカンチレバー2bの先端にある直角三角形状ピラミッドのホルダー2aに固着され、試料5に垂直に当接して正確に試料信号を読み取る。カンチレバー2bはサブストレート2cに固定され、図示しないホルダーセット部に着脱自在に固定される。この形式では、ナノチューブ探針1、ホルダー2a、カンチレバー2bおよびサブストレート2cが一体としてプローブ2を構成して、探針の交換時にはプローブ2の全体が交換される。例えば、図20に示す従来のピラミッド状の探針87をホルダー2aとして活用すれば、これにナノチューブ探針を後述する方法で固着すればよい。試料5はピエゾ素子からなる走査駆動部4によりXYZ方向に駆動される。11は半導体レーザー装置、12は反射ミラー、13は二分割光検出器、14はXYZ走査回路、15はAFM表示装置、16はZ軸検出回路である。

【0024】試料5をナノチューブ探針1に対し所定の斥力位置になるまでZ軸方向に接近させ、その後、Z位置を固定した状態で走査回路14で走査駆動部4をXYZ方向に走査する。このとき、表面原子の凹凸でカンチレバー2bが撓み、反射したレーザービームLBが二分割光検出器13に位置変位して入射する。上下の検出器13a、13bの光検出量の差からZ軸方向の変位量をZ軸検出回路16で算出し、この変位量を原子の凹凸量としてAFM表示装置15に表面原子像を表示する。この装置では、試料5をXYZ走査する構成にしているが、探針側、即ちプローブ2をXYZ走査しても構わない。また、ナノチューブ探針1が試料5の表面を軽く叩くように振動させてもよい。

【0025】図1および図2に示されたナノチューブ探針1はカーボンナノチューブ、BCN系ナノチューブ、

BN系ナノチューブ等のナノチューブそのものである。その中でもカーボンナノチューブ（以下、CNTとも称する）が最初に発見された。従来、カーボンの安定な同素体としてダイヤモンド、グラファイトおよび非晶質カーボンが知られており、それらの構造もX線解析等によりほとんど決定された状態にあった。ところが、1985年にグラファイトを高エネルギーで照射して得られた蒸気冷却物の中に、炭素原子がサッカーボール状に配列したフラーレンが発見され、C₆₀で表記されることになった。更に、1991年には直流アーク放電によって生成される陰極堆積物の中に、炭素原子が筒状に配列したカーボンナノチューブが発見されるに至った。

【0026】このカーボンナノチューブの発見に基づいてBCN系ナノチューブが合成された。例えば、非晶質ホウ素とグラファイトの混合粉末をグラファイト棒に詰め込み、窒素ガス中で蒸発させる。また、焼結BN棒をグラファイト棒に詰め込み、ヘリウムガス中で蒸発させる。更に、BC₄Nを陽極、グラファイトを陰極にしてヘリウムガス中でアーク放電させる。これらの方法でカーボンナノチューブ中のC原子が一部B原子とN原子に置換されたBCN系ナノチューブが合成されたり、BN層とC層が同心状に積層した多層ナノチューブが合成された。

【0027】またごく最近では、BN系ナノチューブが合成された。これはC原子をほとんど含有しないナノチューブである。例えば、カーボンナノチューブとB₂O₃粉末をるつぼの中に入れて窒素ガス中で加熱する。この結果、カーボンナノチューブ中のC原子のほとんどがB原子とN原子に置換されたBN系ナノチューブに変換できる。従って、本発明のナノチューブとしては、カーボンナノチューブのみならず、BCN系ナノチューブやBN系ナノチューブ等の一般的なナノチューブが利用できる。

【0028】これらのナノチューブはカーボンナノチューブとほぼ同様の物質構造をとっているから、構造説明はカーボンナノチューブを例にして以下に述べる。カーボンナノチューブ（CNT）は、直径が約1nm～数十nmで長さが数μmの擬一次元的構造を有する円筒状炭素物質であり、透過型電子顕微鏡写真から図3に示すような各種の形状のものが確認されている。（a）は先端が多面体で閉じており、（b）は先端が開いており、（c）は先端が円錐形で閉じており、（d）は先端がくちばし形で閉じている。この他に半ドーナツ型のものが存在することも知られている。

【0029】カーボンナノチューブの原子配列は、グラファイトシートをずらせて丸めたラセン構造を持つ円筒であることが分かっている。CNTの円筒の端面を閉じるために、五員環を6個ずつ入れればよいことが分かる。図3のように先端形状が多様であるのは、五員環の

配置の仕方が多様であることと相応している。図4はカーボンナノチューブの先端構造の一例を示しており、五員環の周りに六員環が配置されることによって平面から曲面に変化し、先端が閉じた構造になっていることが分かる。丸は炭素原子で、実線部分が表側を示し、点線部分が裏側に対応している。五員環の配置方式には各種あるため、先端構造の多様性が出現する。

【0030】カーボンナノチューブのみならず一般のナノチューブがこのようなチューブ構造をしているために、ナノチューブは中心軸方向や曲げ方向への剛性が極めて強く、グラファイト等と同様に化学的・熱的に極めて安定である。従って、探針として利用したとき、走査時に表面の原子凸部と衝突しても破断し難い。また、断面直径は前述したように約1nmから数十nmに分布しているから、曲率半径の小さなナノチューブを選択すれば、原子レベルでの微細構造を鮮明に撮像できる探針として最も適切な材料となる。しかも、導電性を有しているから、AFM用探針としてだけでなく、STM用探針としても活用できる。更に、折れにくいことから水平力顕微鏡など他の走査型プローブ顕微鏡の探針としても利用できる。

【0031】ナノチューブの中でも製法が簡単なために安価な大量生産に向いているのはカーボンナノチューブである。カーボンナノチューブはアーク放電の陰極堆積物中に生成されることが分かっている。また、アーク放電法を改良して陽極中に触媒金属を混入させると、単層のカーボンナノチューブが得られることも分かってきた。アーク放電法以外でも、ニッケルやコバルト等の触媒金属微粒子を基材としたCVD法でもカーボンナノチューブが合成できる。更に、触媒金属を混入させたグラファイトに高温下で高出力レーザー光を照射すると単層カーボンナノチューブが合成できることも分かっている。また、これらのカーボンナノチューブには金属を内包したものが存在することも分かってきた。また、前述したように、BCN系ナノチューブやBN系ナノチューブ等もアーク放電法やるつば加熱法などで安価に製造できることが分かってきたし、ナノチューブの中に金属原子を内包させる技術も開発されつつある。

【0032】しかし、例えばカーボンナノチューブの製造過程では、カーボンナノチューブだけが単体で生成されるのではなく、大量のカーボンナノ粒子（以下、CPとも略称する）と混合して生成されることが分かっている。従って、この混合物からCNTを如何に高密度に回収できるかが本発明の前提となる。

【0033】この点に関し、本発明者等は特願平10-280431号において、電気泳動法によるCNTの精製方法と精製装置を既に提案している。電気泳動液中にカーボン混合物を分散させ、直流電圧又は交流電圧を印加するとCNTを精製することができる。直流電圧を印加すると、陰極にCNTが直列状に配列する。交流電圧

を印加すると、不均一電場の形成によって陰極及び陽極の両者にCNTが直列状に配列する。CPの電気移動度はCNTよりも小さいため、この差を利用した電気泳動法によりCNTの精製が可能となった。この電気泳動法はカーボンナノチューブのみならず、BCN系ナノチューブやBN系ナノチューブでも精製に利用できることができた。

【0034】この電気泳動法は本発明の実施においても利用される。つまり、上記方法により精製回収されたナノチューブを別の清浄な電気泳動液中に分散させる。この中にナイフエッジ等の金属板を電極として対向配置させ、これに直流電圧を印加すると、陰極にナノチューブが直交状に付着するのである。交流電圧の場合には不均一電場を形成するように電極を配置すると、両極にナノチューブが直交状に付着する。この付着した電極を本発明の製造工程に利用する。勿論、ナノチューブをナイフエッジ状の金属板に付着させる他の方法を用いても構わない。

【0035】前記電気泳動液としてはナノチューブを分散でき、ナノチューブが電気泳動するものなら何でも利用できる。即ち、溶媒は分散液であると同時に泳動液でもある。この溶媒としては、水性溶媒や有機溶媒あるいはそれらの混合溶媒が利用でき、例えば水、酸性溶液、アルカリ性溶液、アルコール、エーテル、石油エーテル、ベンゼン、酢酸エチル、クロロホルム等公知の溶媒が利用できる。より具体的には、イソプロピルアルコール（IPA）、エチルアルコール、アセトン、トルエン等の汎用の有機溶媒が利用できる。例えば、IPAの場合には電気泳動のイオン種としてカルボキシル基を有している。このように、溶媒としてはナノチューブの電気泳動性能や分散性能、分散の安定性や安全性等を総合的に考慮して選択すればよい。

【0036】図5に直流電気泳動法の一例としてCNTの場合を示す。CNTを分散させた電気泳動液20をガラス基板21のホール内に溜める。液の中にナイフエッジ22、23を対向配置させ、直流電源18を印加する。電気泳動液の中には、肉眼には見えないが極めて小さなカーボンナノチューブ（CNT）が無数に存在する。このCNTが陰極のナイフエッジ22の先端縁22aに直交状に付着していく。このことは電子顕微鏡で確認できる。この装置では、両電極間にナイフエッジ平面に対し直交する方向に電気力線が湾曲した不均一電場を形成しているが、均一電場を形成しても直流電気泳動装置として利用できる。不均一電場では泳動速度が一定でないだけで、電気泳動が可能だからである。

【0037】図6に交流電気泳動法の一例としてCNTの場合を示す。CNTを分散させた電気泳動液20をガラス基板21のホール内に溜める。液中にナイフエッジ22、23を対向配置させ、交流電源19を増幅器26を介して印加する。両極間には図5と同様の不均一電場

が作用する。意図的に不均一電場を構成しなくとも、実際には局所的な不均一電場が形成されるので、電気泳動が実現できる。この図では5MHz、90Vの交流を印加している。両電極のナイフエッジの先端縁22a、23aにCNTが直交状に付着する。

【0038】図7はナイフエッジ23の先端縁23aにナノチューブ24が付着した状態の概念図である。ナノチューブ24は先端縁23aにほぼ直交状に付着しているが、斜交しているものもある。また複数のナノチューブが寄り集まって束状に付着している場合もあり、これをNT束25（ナノチューブ束と云ってもよい）と称する。ナノチューブの曲率半径は約1nmから数十nmにまで分布している。この中で、余りに細いナノチューブを探針として選んだときには、原子面の凹凸を細かく観察できる利点を有するが、逆にナノチューブが固有モードで振動を始めることがあり、そのときには分解能が低下する。そこで、NT束25を探針として用いれば、その中で一番前方に突出しているナノチューブが直接の探針機能を奏し、他のナノチューブは振動を抑制する作用をする。従って、このようなNT束を探針として利用することもできる。

【0039】図8はCNTが付着したナイフエッジの走査型電子顕微鏡像である。電気泳動操作だけでナイフエッジにCNTが簡単に付着するのが分かるであろう。しかし、CNTは先端縁に直交するよりも、斜交して付着している方が多い。

【0040】図8で示されたナイフエッジに強度試験のために特殊な処理をする。この電子顕微鏡装置内には不純物としての有機物質がかなり含まれている。そこで、このナイフエッジに対して電子ビームを照射すると、このナイフエッジ表面に前記不純物を源泉とするカーボン膜が形成されることが分かった。この詳細は後述するが、このカーボン膜がCNTを一部だけ被覆してナイフエッジ表面に形成される。つまり、単にナイフエッジに付着していたにすぎないCNTを、カーボン膜がナイフエッジに固着させる機能を果たす。CNT以外の他のナノチューブも同様に処理できる。

【0041】このナイフエッジ上のCNTの機械的強度を試験してみた。CNTに対し先端が鋭角な部材で押してみる。図9および図10は押す前と押した後の走査型電子顕微鏡像である。図10から明瞭に分かるように、CNTは半円形状に湾曲しても折れないほどの曲げ弾性を有している。押すのを止めると図9の状態に復帰する。このことは、カーボン膜がCNTを強固に固定していることをも実証している。このように湾曲してもCNTをナイフエッジから離脱させない程の固着力を有しているのである。この高強度や高弾性はナノチューブに共通した性質で、CNTと同様にBCN系ナノチューブやBN系ナノチューブ等の一般的なナノチューブがプローブの探針に利用できる最大の長所である。

【0042】図11はAFM用のホルダーにナノチューブを転移させる装置図である。カンチレバー2bの先端にホルダー2aがピラミッド状に突設されている。これは半導体プレーナ技術によって製造されたシリコン部材である。通常はピラミッド状の凸部がAFM探針として用いられているのであるが、本発明ではこのピラミッド状凸部をホルダー2aに転用する。このホルダー2aにナイフエッジ23のナノチューブ24を転移させ、このナノチューブ24を探針とする。ナイフエッジ上のナノチューブは単に付着しているだけで、膜で固着させていないことは当然である。これらの操作は走査型電子顕微鏡室27内で実時間観察しながら行われる。カンチレバー2bはXYZの3次元方向に移動でき、ナイフエッジ23はXYの2次元方向に移動操作できる。従って、極めて微細な操作が可能となる。

【0043】図12はナノチューブの転移直前の配置図である。電子顕微鏡で直接観察しながら、ホルダー2aの先端をナノチューブ24に極微に接近させる。ホルダー2aの最先端によって、ナノチューブ24が先端部長Lおよび基端部長Bに分割されるように、ホルダー2aを配置する。また、転移促進用の転移直流電源28を配設し、カンチレバー2bを陰極側に設定する。但し、直流電源の極性はナノチューブの材質にも依存するので、転移を促進する方向に極性を合わせる。この電圧を印加するとナノチューブの転移が促進される。電圧値は数ボルトから数十ボルトでよいが、転移状況に合わせて可変すればよい。また、この電源28は無くても構わない。接近距離Dが特定距離よりも小さくなると、両者間に引力が作用して、ナノチューブ24がホルダー2aに自然に飛跳して転移する。接近距離Dを短くするほど、長さL、Bの実現値が予定の設計値に近づく。

【0044】図13は、ナノチューブ24がホルダー2aに付着した状態の配置図である。その先端部24aは先端部長Lだけ突出し、その基端部24bは基端部長Bの長さでホルダー2aに付着している。その先端部24aが探針となる。1本のナノチューブ24を付着させる代わりに、NT束25を付着させることもできる。また、1本のナノチューブ24を何回にも分けて転移付着させれば、NT束25を付着させるのと同じになる。何回にも分けた場合には、1本1本のナノチューブを任意に調節して付着できるから、一番前方に突出したナノチューブが探針となり、周りのナノチューブは探針全体の共振を抑制し、安定で高分解能のプローブを作成することができる。

【0045】次に、基端部24bを含む所要領域にコーティング膜を形成し、ナノチューブ24をホルダー2aに強固に固着させる。図14から分かるように、コーティング膜29は基端部24bを上から被覆して形成される。コーティング膜29により、探針となる先端部24aが原子凸部に引っかかっても、探針は前述したように

湾曲状態に撓むだけで、ホルダー2aから外れたり、折れたり等の破損を防止できる。このコーティング膜29が無ければ、先端部24aが引っかかると同時に、ナノチューブ24がホルダー2aから脱離するであろう。

【0046】次にコーティング膜29の成形方法を説明する。一つは、前述した様に、基端部24bに対し電子ビームを照射すると、電子顕微鏡室27内に浮遊する炭素物質が基端部近傍に堆積してカーボン膜を形成する。このカーボン膜をコーティング膜とする。第2には、電子顕微鏡室27内に反応性のコーティングガスを微量導入し、これを電子ビームで分解し、所望物質のコーティング膜を形成する。これ以外に、一般的なコーティング方法を採用することができる。例えば、CVD（化学気相析出法とも云う）やPVD（物理蒸着法とも云う）が利用できる。CVD法では予め材料を加熱しておき、反応性のコーティングガスをそこへ流し、材料表面で皮膜を反応成長させる。また、反応ガスをプラズマ化し、材料表面に皮膜形成させる低温プラズマ法もCVDの一つである。他方、PVD法には単純な蒸着法からイオンプレーティング法やスパッタリング法など各種の方法がある。本発明にはこれらの方針が選択的に適用でき、皮膜材料には、絶縁性材料から導電性材料までその用途に応じて広く利用できる。

【0047】図15は完成したプローブの走査型電子顕微鏡像である。CNTがホルダーに設計通りに固定しているのが分かる。発明者等は、このプローブの分解能と安定度を測定するため、デオキシリボ核酸（DNA）のAFM画像を撮影してみた。図16はDNAのAFM画像で、DNAが交差したり、捩れたりしているのが明瞭に撮影できた。今まで、このようにクリアなDNA像が得られたのは、発明者等の知る限り初めてである。図16から判断する限り、本発明により作成されたプローブは、先端曲率半径が1.2nm以下であり、科学研究上においても極めて有効であることが理解できる。

【0048】図18はコーティング膜の他の成形方法である。高分解能の映像を得るために、ナノチューブ24の先端曲率半径は小さい方がよい。しかし、前述したように、細長いと先端部が微小振動して映像がぼやける場合もある。そこで、細いナノチューブ24を用いた場合には、先端部24aの基端部24bに近い領域、即ち中間部24cにもコーティング膜30を形成する。コーティング膜30により、中間部24cが厚く且つ太くなるので、微小振動を押さえる効果がある。このコーティング膜30は、コーティング膜29作成時に同時に同じ材料で形成してもよいし、また他の材料で形成してもよい。こうすれば、ナノチューブ24の最先端は細く、しかも根本の太い1本のナノチューブからなる探針が作成できる。つまり、NT束25を用いなくても、細いナノチューブ一本で高分解能かつ高信頼性の探針が作成できるのである。

【0049】図18は走査型トンネル顕微鏡のプローブ2の要部斜視図である。ナノチューブ24は先端部24aを突出させて、この部分が探針となる。基端部24bはホルダー2a上にコーティング膜29により固定されている。図1のプローブ2と対応させると分かりやすい。その作用と効果は図14と同様であるからその詳細を省略する。

【0050】図18と同様のプローブが、磁気ディスク装置の入出力用プローブとして利用できる。この時に10は、ナノチューブの先端に鉄原子を埋め込んで、ナノチューブに磁気的作用を付与する。ナノチューブは筒状構造であるから、筒の中に各種の原子を含有させることができる。この一つとして、強磁性原子を含有させて、ナノチューブに磁気感受性を与えるのである。勿論、鉄以外の強磁性原子でも構わない。ナノチューブの先端曲率半径は約1nm～数十nmまでと極めて小さいから、微小空間中に高密度に記録されたデータの入出力を高精度に行うことが出来る。

【0051】本発明は上記実施例に限定されるものではなく、本発明の技術的思想を逸脱しない範囲における種々の変形例、設計変更などをその技術的範囲内に包含するものである。

【0052】

【発明の効果】本発明は以上詳述したように、ナノチューブと、このナノチューブを保持するホルダーと、前記ナノチューブの先端部を突出させた状態でその基端部をホルダー一面に固定させる固定手段から構成され、前記ナノチューブの先端部を探針とする電子装置の表面信号操作用プローブとその製法に関する。その固定手段の30一つとしてコーティング膜を使用している。このように、ナノチューブを探針とするから先端曲率半径が小さく、走査型プローブ顕微鏡に用いると高分解能の表面原子像を撮像でき、また磁気情報処理装置の探針に用いた場合には高密度の磁気情報を高精度に入出力制御できる。

【0053】ナノチューブは剛性や曲げ弾性が極めて高いから、相手物体に当たっても破損する事が無く、プローブの長寿命化を図ることができる。また、カーボンナノチューブはアーク放電の陰極堆積物中に大量に存在し、他のBCN系ナノチューブやBN系ナノチューブも類似の方法で用意に製造できるから、原材料費は極めて安価である。しかも本発明の製造方法では、プローブを安価に大量生産できるから、プローブの低価格化を実現でき、研究や経済の活性化を図ることが出来る。特に、新物質創製に必要なSTMやAFMの長寿命プローブを大量にしかも安価に提供できるから、新技術開発の促進に寄与することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は走査型トンネル顕微鏡（STM）の構成50図である。

【図2】図2は原子間力顕微鏡（AFM）の構成図である。

【図3】図3はカーボンナノチューブ（CNT）の先端多形の斜視図である。

【図4】図4はCNTの五員環と六員環の配置の一例を示した斜視図である。

【図5】図5は直流電気泳動法の一例を示す構成図である。

【図6】図6は交流電気泳動法の一例を示す構成図である。

【図7】図7はナイフエッジにナノチューブが付着した状態の概念図である。

【図8】図8はCNTが付着したナイフエッジの走査型電子顕微鏡像のコンピュータ画像である。

【図9】図9は先端が鋭角な部材でCNTを押す前の走査型電子顕微鏡像のコンピュータ画像である。

【図10】図10は先端が鋭角な部材でCNTを押した直後の走査型電子顕微鏡像のコンピュータ画像で、CNTが湾曲している。

【図11】図11はAFMのカンチレバーにナノチューブを転移させる装置の構成図である。

【図12】図12はナノチューブの転移直前の配置図である。

【図13】図13はナノチューブの転移直後の配置図である。

【図14】図14はナノチューブを被覆してコーティング膜を形成した配置図である。

【図15】図15は完成したAFM用プローブの走査型電子顕微鏡像のコンピュータ画像である。

【図16】図16は完成したAFM用プローブで撮像したDNA像のコンピュータ画像である。

【図17】図17は、ナノチューブの先端部の基端部側の領域である中間部にもコーティング膜を形成した場合の配置図である。

【図18】図18はSTM用プローブの要部斜視図である。

【図19】図19は従来の電界研磨装置の概略図である。

【図20】図20は電界研磨が終了したときの状態図である。

10 【図21】図21は従来のAFM用探針の概略図である。

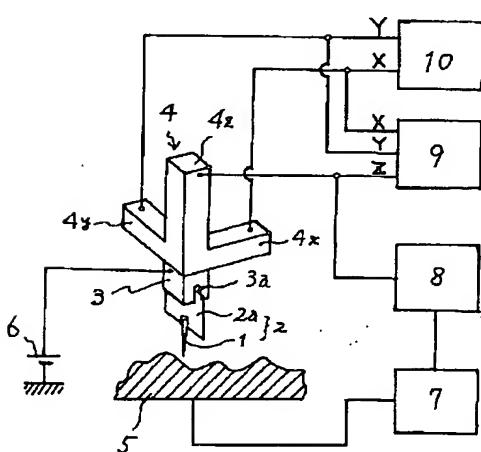
【図22】図22は従来のAFM用探針の半導体プレーナ技術による工程図である。

【符号の説明】

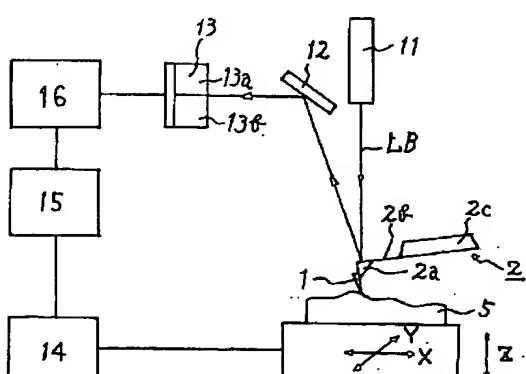
1はナノチューブ探針、2aはホルダー、2bはカンチレバー、2cはサブストレート、2はプローブ、3aは切り溝、3はホルダーセット部、4xはXピエゾ、4yはYピエゾ、4zはZピエゾ、4は走査駆動部、5は試料、6はバイアス電源、7はトンネル電流検出回路、8

20 20はZ軸制御回路、9はSTM表示装置、10はXY走査回路、11は半導体レーザ装置、12は反射ミラー、13は2分割光検出器、14はXYZ走査回路、15はAFM表示装置、16はZ軸検出回路、18は直流電源、19は交流電源、20は電気泳動液、21はガラス基板、22aは先端縁、22・23はナイフエッジ、24はナノチューブ、24aは先端部、24bは基端部、24cは中間部、25はNT束、26は増幅器、27は走査型電子顕微鏡室、28は転移直流電源、29・30はコーティング膜、Bは基端部長、Dは接近距離、Lは先端部長、LBはレーザービームである。

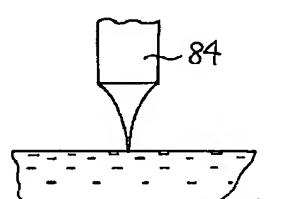
【図1】



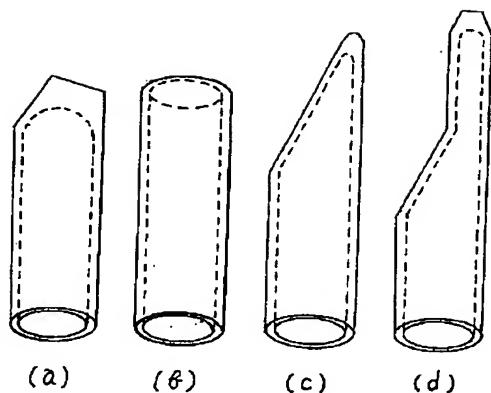
【図2】



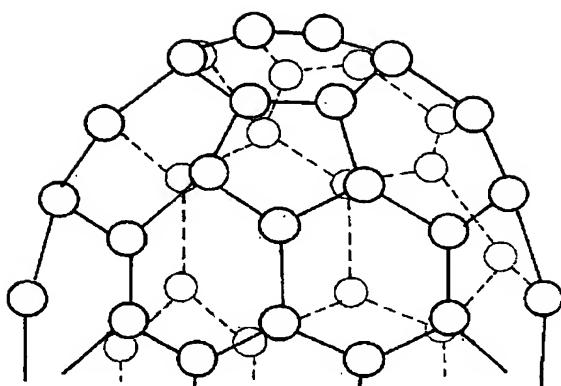
【図20】



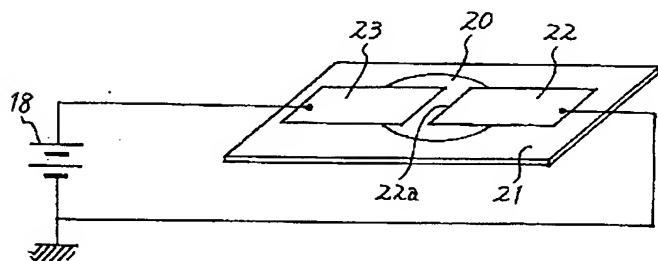
【図3】



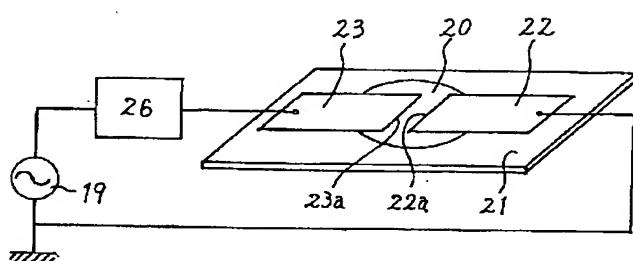
【図4】



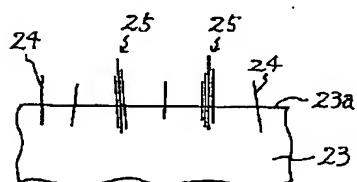
【図5】



【図6】



【図7】



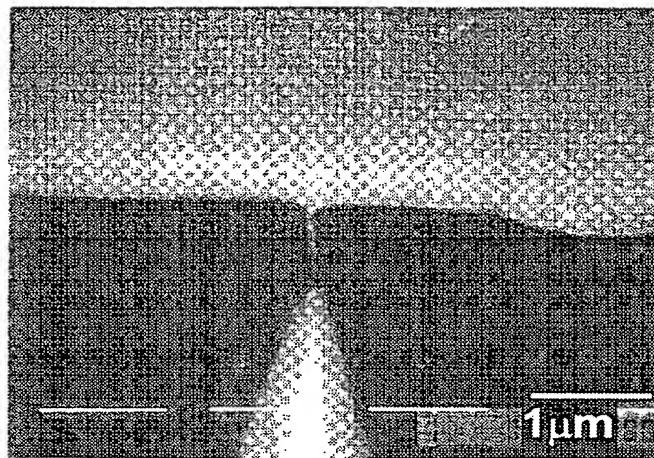
【図8】

図面代用写真



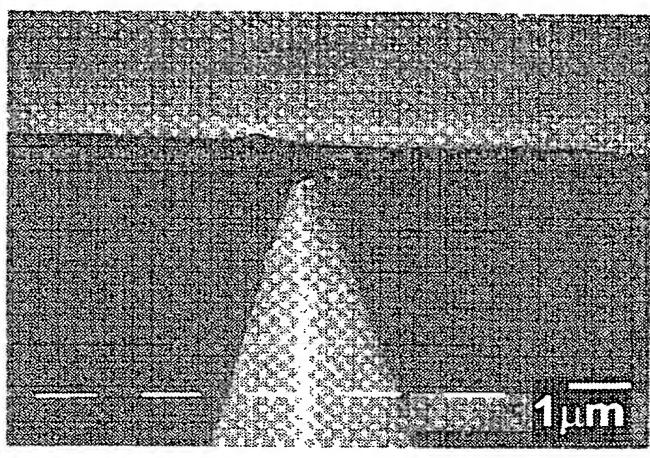
【図9】

図面代用写真



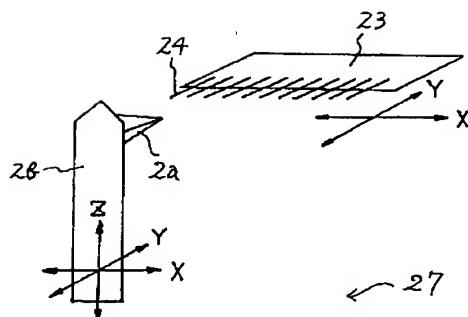
【図10】

図面代用写真

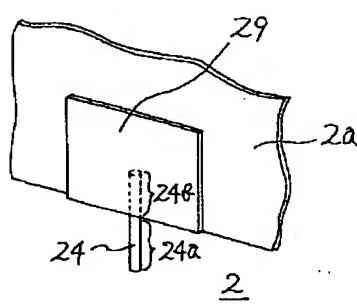


Bending Nanotube

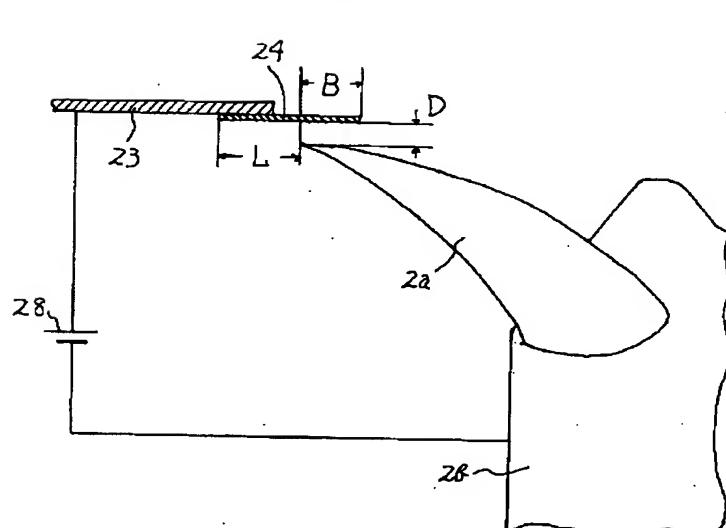
【図11】



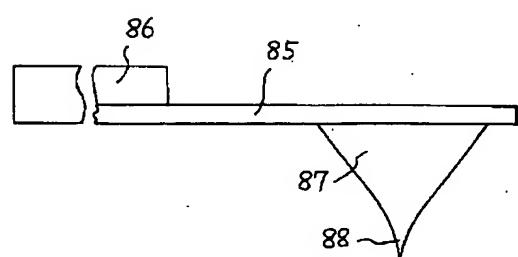
【図18】



【図12】

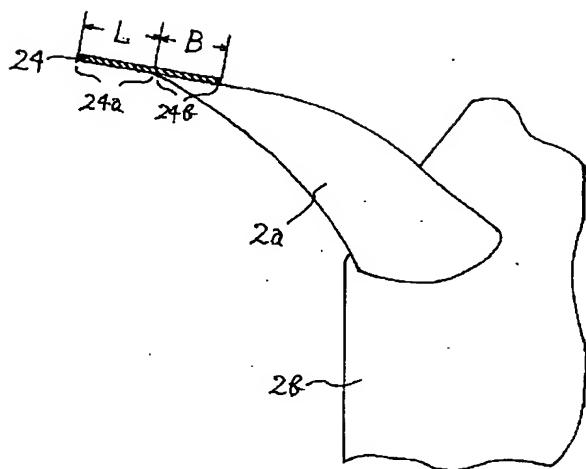


【図21】

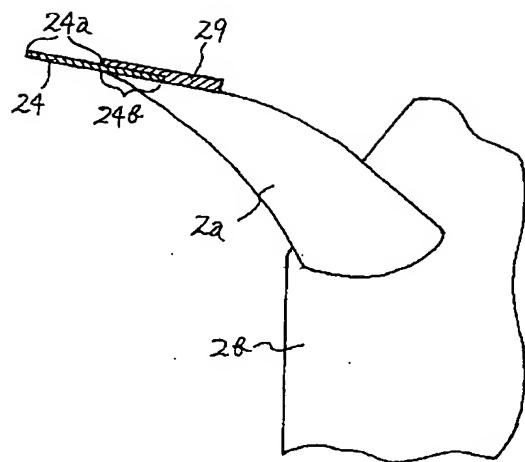


BEST AVAILABLE COPY

【図13】

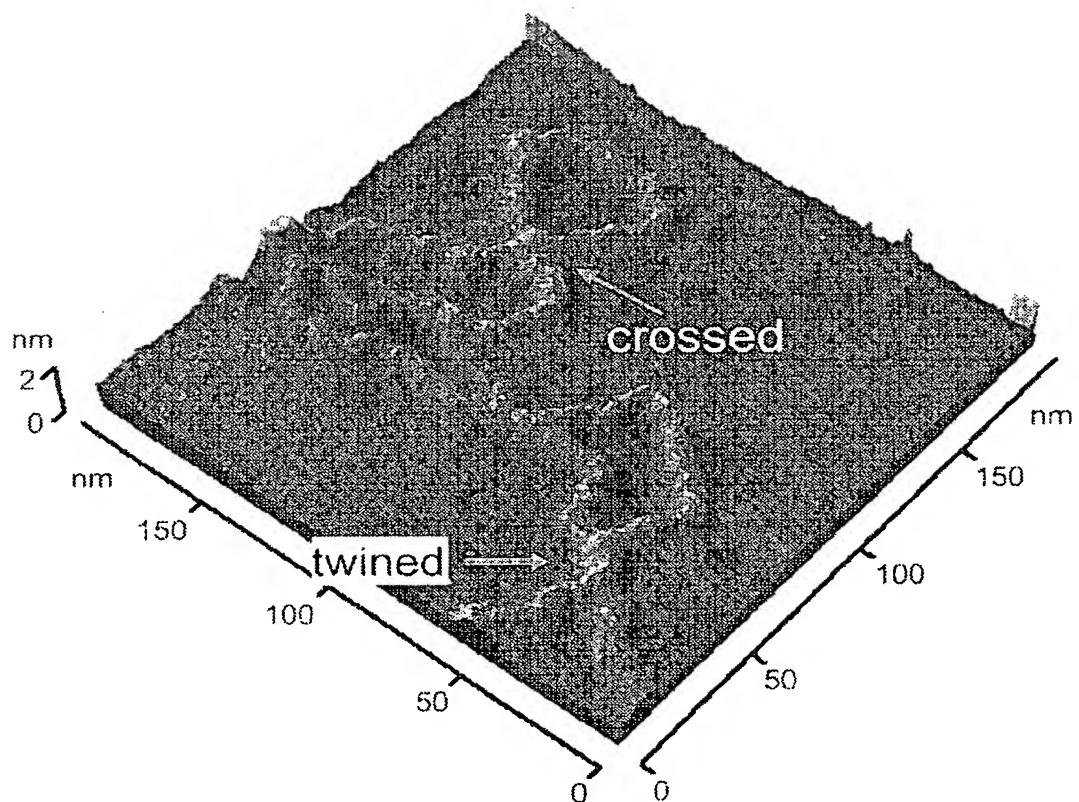


【図14】



【図16】

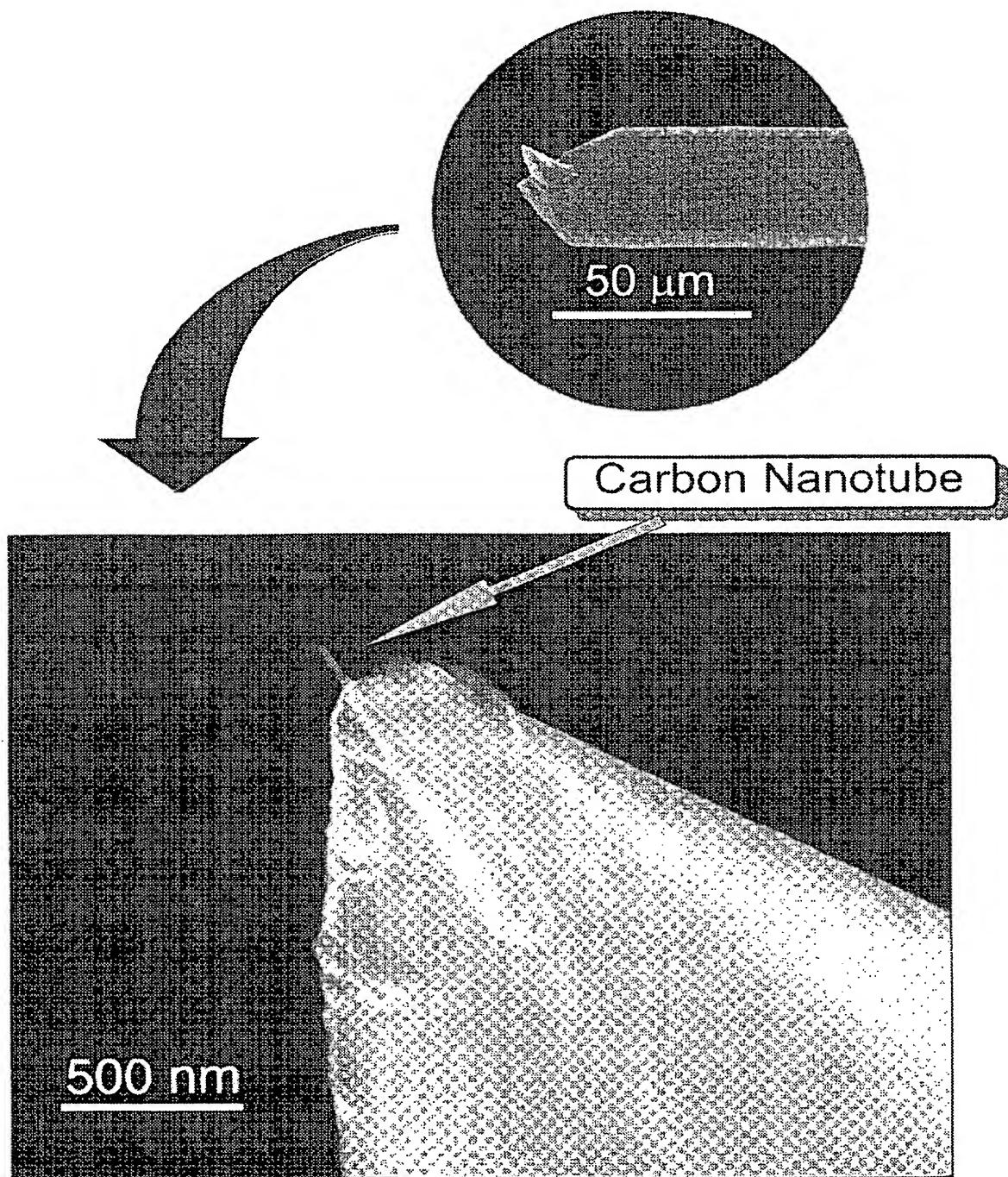
図面代用写真



BEST AVAILABLE COPY

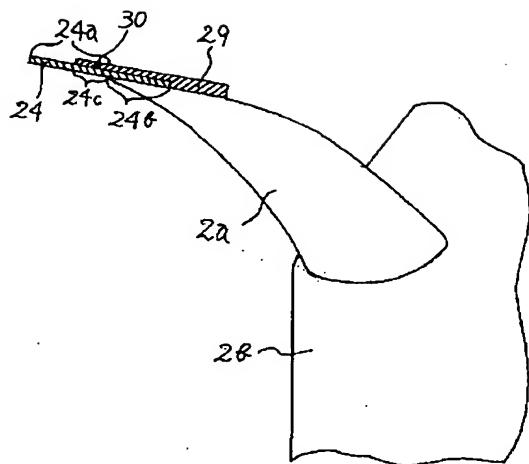
【図15】

図面代用写真

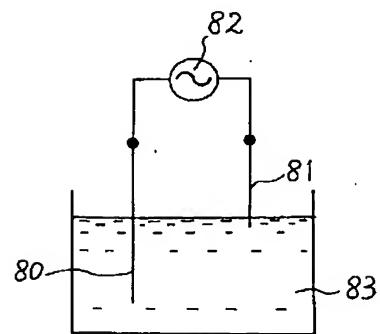


BEST AVAILABLE COPY

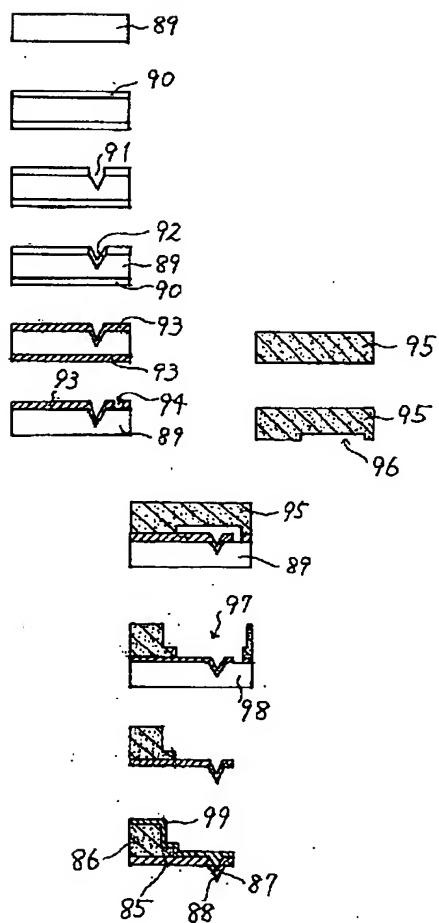
【図17】



【図19】



【図22】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷ 識別記号
G 11 B 5/127

F I テーマコト[®] (参考)
G 11 B 5/127 F

(72) 発明者 秋田 成司
大阪府和泉市池田下町1248番地の4

(72) 発明者 原田 昭雄
大阪府大阪市城東区放出西2丁目7番19号
大研化学工業株式会社内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第6部門第1区分

【発行日】平成13年11月30日(2001.11.30)

【公開番号】特開2000-227435(P2000-227435A)

【公開日】平成12年8月15日(2000.8.15)

【年通号数】公開特許公報12-2275

【出願番号】特願平11-116939

【国際特許分類第7版】

G01N 37/00

C01B 31/02 101

G11B 5/127

【F I】

G01N 37/00 C

G

Y

C01B 31/02 101 F

G11B 5/127 A

F

【手続補正書】

【提出日】平成12年12月14日(2000.12.14)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】 ナノチューブ24と、このナノチューブ24を保持するホルダー2aと、前記ナノチューブ24の先端部24aを突出させた状態でその基端部24bをホルダ一面に固定させる固定手段から構成され、前記先端部24aを探針として表面信号を操作することを特徴とした電子装置の表面信号操作用プローブ。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項14

【補正方法】追加

【補正内容】

【請求項14】 ナノチューブ24とナノチューブ24を保持するホルダー2aと前記ナノチューブ24の先端部24aを突出させた状態でその基端部24bをホルダ一面に固定させる固定手段を有した操作用プローブ2と、この操作用プローブ2を対象物に対し相対的にXYZ方向に駆動するXYZ駆動装置を具備し、前記操作用プローブ2により対象物の表面を操作することを特徴とした操作用プローブを具備した電子装置。

【手続補正書】

【提出日】平成13年3月14日(2001.3.14)

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ナノチューブ24と、このナノチューブ24を保持するホルダー2aと、前記ナノチューブ24

の先端部24aを突出させた状態でその基端部24bをホルダ一面に固定させる固定手段から構成され、前記先端部24aを探針として表面信号を操作することを特徴とした電子装置の表面信号操作用プローブ。

【請求項2】 前記固定手段はコーティング膜29であり、そのコーティング膜により前記基端部24bを含む所要領域を被覆してナノチューブ24をホルダー2aに固定させる請求項1記載の表面信号操作用プローブ。

【請求項3】 複数本のナノチューブ24を束ね、しかもその中の1本を一番前方に突出させたNT束25を形

成し、このNT束25を前記ナノチューブ24としてホルダー2aに固着させた請求項1記載の表面信号操作用プローブ。

【請求項4】 前記ナノチューブ24の突出した先端部24aの基端部24bに近い中間部24cに補強用コーティング膜30を形成した請求項2又は3記載の表面信号操作用プローブ。

【請求項5】 前記電子装置が走査型プローブ顕微鏡であり、前記ナノチューブ24が探針として試料表面の物理的・化学的作用を検出する請求項1ないし4記載の表面信号操作用プローブ。

【請求項6】 前記ホルダー2aを導電性材料から形成した請求項5記載の走査型トンネル顕微鏡のプローブ。

【請求項7】 前記ホルダー2aをカンチレバー2bに突設している請求項5記載の原子間力顕微鏡のプローブ。

【請求項8】 前記電子装置が磁気情報処理装置であり、前記ナノチューブ24により磁気記録媒体に対し磁気情報を入出力する請求項1ないし4記載の表面信号操作用プローブ。

【請求項9】 前記ナノチューブ24はカーボンナノチューブ、BCN系ナノチューブまたはBN系ナノチューブである請求項1ないし8記載の表面信号操作用プローブ。

【請求項10】 探針となるナノチューブ24を分散させた電気泳動液20内の電極22・23間に電圧を印加して電極にナノチューブを突出状に付着させる第1工程と、このナノチューブ24を突出状に付着させた電極とホルダー2aを極微接近させ、ナノチューブの先端部2

4aが突出した状態でその基端部24bがホルダー面に付着するようにナノチューブ24をホルダー2aに転移させる第2工程と、ホルダー面に付着したナノチューブの基端部を少なくとも含む所要領域をコーティング処理してこのコーティング膜29によりナノチューブ24をホルダー2aに固着させる第3工程からなることを特徴とする電子装置の表面信号操作用プローブの製造方法。

【請求項11】 前記第2工程を電子顕微鏡内で実観察しながら操作し、必要な場合には電極とホルダー間に電圧を印加してナノチューブの転移を促進させる請求項10記載の表面信号操作用プローブの製造方法。

【請求項12】 複数本のナノチューブを束ね、しかもその中の1本を一番前方に突出させたNT束25を形成し、このNT束25を前記カーボンナノチューブ24としてホルダー2aに固着させた請求項10又は11記載の表面信号操作用プローブの製造方法。

【請求項13】 前記ナノチューブ24はカーボンナノチューブ、BCN系ナノチューブまたはBN系ナノチューブである請求項10ないし12記載の表面信号操作用プローブの製造方法。

【請求項14】 ナノチューブ24とナノチューブ24を保持するホルダー2aと前記ナノチューブ24の先端部24aを突出させた状態でその基端部24bをホルダー面に固着させる固定手段を有した操作用プローブ2と、この操作用プローブ2を対象物に対し相対的にXYZ方向に駆動するXYZ駆動装置を具備し、前記操作用プローブ2により対象物の表面を操作することを特徴とした操作用プローブを具備した電子装置。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-227435

(43)Date of publication of application : 15.08.2000

(51)Int.Cl. G01N 37/00
C01B 31/02
G11B 5/127

(21)Application number : 11-116939 (71)Applicant : NAKAYAMA YOSHIKAZU
DAIKEN KAGAKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 19.03.1999 (72)Inventor : NAKAYAMA YOSHIKAZU
AKITA SEIJI
HARADA AKIO

(30)Priority

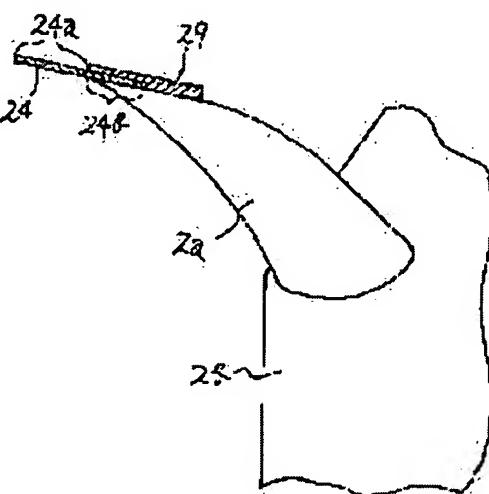
Priority number : 10376642 Priority date : 03.12.1998 Priority country : JP

(54) PROBE FOR OPERATING SURFACE SIGNAL OF ELECTRONIC DEVICE, AND
MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a probe of high resolution and high rigidity/high bending elasticity, usable for a scanning type probe microscope, so as to provide the input and output probe capable of image-picking up a surface atomic image of high resolution and capable of being applied for a high density magnetic information processor.

SOLUTION: This probe for operating a surface signal is composed of a nanotube 24, a holder 2a for holding the nanotube 24, and a fixing means for fixing a base end part 24b of the nanotube 24 to a holder face in a condition where a tip part 24a of the nanotube 24 is projected. The tip part 24a of the nanotube 24 is used as the probe. A coating film 29 is formed as an example of



the fixing means. A coating film is also formed in an intermediate part 24c to enhance probing intensity and resolution. A generally used nanotube such as a carbon nanotube(CNT), a BCN nanotube, and a BN nanotube is used as the nanotube.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3441396

[Date of registration] 20.06.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A probe for a surface signal scan of an electronic instrument characterized by consisting of fixed means to make an electrode-holder side fix that end face section 24b where a nanotube 24, electrode-holder 2a holding this nanotube 24, and point 24a of said nanotube 24 are made to project, and scanning a surface signal by making said point 24a into a probe.

[Claim 2] Said fixed means is a probe for surface signal operation according to claim 1 which a necessary field which is a coating film 29 and contains said end face section 24b with the coating film is covered [probe], and makes electrode-holder 2a fix a nanotube 24.

[Claim 3] A probe for surface signal operation according to claim 1 which formed NT bunch 25 which moreover made one of them two or more nanotubes 24 project most ahead in a bunch, and electrode-holder 2a was made to fix by using this NT bunch 25 as said nanotube 24.

[Claim 4] A probe for surface signal operation according to claim 2 or 3 which formed a coating film 30 for reinforcement in pars intermedia 24c near end face section 24b of point 24a in which said nanotube 24 projected.

[Claim 5] Claim 1 to which said electronic instrument is a scan mold probe microscope, and said nanotube 24 detects physical / chemical operation of a sample front face as a probe thru/or a probe for surface signal operation given in four.

[Claim 6] A probe of a scanning tunneling microscope according to claim 5 which formed said electrode-holder 2a from a conductive material.

[Claim 7] A probe of an atomic force microscope according to claim 5 which protrudes said electrode-holder 2a on cantilever 2b.

[Claim 8] Claim 1 said electronic instrument is a magnetic information processor, and output and input magnetic information to magnetic-recording data medium with said nanotube 24 thru/or a probe for surface signal operation given in four.

[Claim 9] Said nanotube 24 is claim 1 which is a carbon nanotube, a BCN system nanotube, or BN system nanotube thru/or a probe for surface signal operation given in eight.

[Claim 10] The 1st process which voltage is impressed [process] between electrodes 22.23 in electrophoresis liquid 20 which distributed a nanotube 24 used as a probe, and makes a nanotube adhere to an electrode in the shape of projection, Microscopic access of an electrode to which this nanotube 24 was made to adhere in the shape of projection, and the electrode-holder 2a is carried out. The 2nd process which transfers a nanotube 24 to electrode-holder 2a so that the end face section 24b may adhere to an electrode-holder side, after point 24a of a nanotube has projected, A manufacture method of a probe for surface signal operation of an electronic instrument characterized by consisting of the 3rd process which coating processing of the necessary field which contains the end face section of a nanotube adhering to an electrode-holder side at least is carried out [process], and makes electrode-holder 2a fix a nanotube 24 with this coating film 29.

[Claim 11] A manufacture method of a probe for surface signal operation according to claim 10 of operating it, real-observing said 2nd process within an electron microscope, impressing voltage between

an electrode and an electrode holder in being required, and promoting transition of a nanotube.

[Claim 12] A manufacture method of a probe for surface signal operation according to claim 10 or 11 which formed NT bunch 25 which moreover made one of them two or more nanotubes project most ahead in a bunch, and electrode-holder 2a was made to fix by using this NT bunch 25 as said carbon nanotube 24.

[Claim 13] Said nanotube 24 is the manufacture method of claim 10 which is a carbon nanotube, a BCN system nanotube, or BN system nanotube thru/or a probe for surface signal operation given in 12.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] This invention relates to the probe for surface signal operation of the electronic instrument which uses nanotubes, such as a carbon nanotube, a BCN system nanotube, and BN system nanotube, as a probe. Further in details The concrete method of making an electrode holder fixing a nanotube is realized. For example, it uses as a probe of the scan mold probe microscope which detects physical / chemical operation of a sample front face, and picturizes a sample surface image, or is related with the probe for surface signal operation and its manufacture method of the electronic instrument which can be used as a probe for I/O of a magnetic disk drive.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although there was an electron microscope conventionally as a microscope which observes a sample front face for a high scale factor, if it was not among a vacuum, in order that an electron beam might not fly, there were problems various in an experiment technology top. However, the microscopical technique called scan mold probe microscope which can observe a front face on atomic level also in atmospheric air came to be developed in recent years. When a sample front face is made to carry out microscopic access of the probe in the tip of a probe in atomic size, it is the microscope which makes a sample surface image appear from a detecting signal, detecting physical / chemical operation from each sample atom by the probe, and making a probe scan on a front face.

[0003] The first thing is a scanning tunneling microscope (it is also called STM for short), and if a probe with an acute head is made to approach to the distance which senses the attraction from a sample front face, for example, about 1nm, (gravitation field), tunnel current will flow out between a sample atom and a probe. A probe is made to scan to a sample front face, carrying out distance of the probe so that tunnel current may become fixed, since irregularity is shown in a sample front face on atomic level. Since the far and near signal of a probe corresponds to surface irregularity, it is equipment which can picturize a sample surface image on atomic level. The weak spot is a point which must be radicalized in the head of a probe which consists of a conductive material, in order to raise resolution.

[0004] The probe of STM carries out radicalization processing of the wire rods, such as platinum, a platiniridium, and a tungsten, and is formed. The mechanical grinding method and electrolytic polishing are used for radicalization processing. For example, the sharp fracture surface is acquired only by the nipper of a tool cutting a platiniridium. However, repeatability being not only indefinite but the head radius of curvature is as large as 100nm order, and inadequate for obtaining an atomic image with an irregular clear sample front face.

[0005] Electrolytic polishing is used for a tungsten probe. Drawing 19 is the schematic diagram of electrolytic-polishing equipment. The wolfram electrode 81 used as a platinum electrode 80 and a probe is connected to AC power supply 82, and it hangs in the sodium-nitrite aqueous solution 83. A wolfram electrode 81 is gradually dissolved in a solution as current flows, and a head is finished needlelike. At the time of polishing termination, a head separates from an oil level, and the tungsten probe 84 shown in drawing 20 is completed. However, head radius of curvature cannot picturize irregularity more than a

number atom for this tungsten probe vividly by about 100nm.

[0006] Next, the developed scan mold probe microscope is an atomic force microscope (it is called AFM for short). In STM, in order to pass tunnel current, a probe and a sample must be conductors in principle. Then, AFM was developed in order to see the front face of the non-conductive matter. With this equipment, the cantilever 85 shown in drawing 21 is used. The back of this cantilever 85 is fixed to a substrate 86, and, ahead, the pyramid-like probe 87 is formed. The acute section 88 is formed at the head of a probe of radicalization processing. A scan actuator is equipped with a substrate 86. If even 3A (0.3nm) makes the acute section 88 approach a sample front face, it will be in the condition of receiving repulsive force from a sample atom. If a probe is scanned along a sample front face in this condition, according to surface irregularity, a probe 87 will carry out vertical fluctuation according to said repulsive force, and a cantilever 85 will bend according to it like a "lever." The gap of whenever [angle-of-reflection / of the laser beam irradiated by the back of a cantilever 85] detects this bending, and a surface image is made to appear.

[0007] Drawing 22 is manufacturing process drawing by the semiconductor planar technique of said probe. An oxide film 90 is formed in both sides of a silicon wafer 89, a crevice 91 is made from lithography and etching to the part, and the portion is also covered with an oxide film 92. Oxide films 90 and 92 are changed to Si₃N₄ film 93 by nitrification, the whole rear face and a part are etched, and the cutting section 94 is made. On the other hand, the large crevice 96 is formed in glass 95, and anode plate cementation is carried out on said Si₃N₄ film 93. Then, the target probe will be done, if the glass section 97 is cut, etching clearance of the silicon section 98 is carried out and the gold film 99 for a laser echo is formed. That is, a cantilever 85, a substrate 86, a probe 87, and the acute section 88 are completed.

[0008] Although this planar technique is fit for mass production, it is a problem whether it can be how far radicalized in the acute section 88. Etching processing of the head of a crevice 91 will be carried out sharp after all, or the head of a probe 87 will be etched and made sharp. However, it was difficult for these etching processes to also make the head radius of curvature of the acute section 88 smaller than 10nm. Although the irregularity on the front face of a sample is atomic size and this needed to be set to 10nm or less for converting into a video signal vividly, having attained with this technology was impossible.

[0009] If artificial polishing and planar technique become impossible, it will become an important problem what is used for the probe used as the conclusive factor of a probe. One is a direction which uses a whisker (crystal whisker). The zinc-oxide whisker was actually used as a probe. Rather than the pyramid probe by planar technique, since a whisker probe has a point angle and small head curvature, a sharp image is acquired. However, the manufacturing method of a whisker is not established and to make the conductive whisker for STM simultaneously is not attempted yet. Moreover, a cross-section diameter is the actual condition that the whisker 10nm or less desired is not obtained yet. Moreover, these probes had many problems, such as breaking easily in strong contact on a sample front face, or wearing out immediately also in the state of anticipated use, and becoming activity impossible.

[0010] Then, the idea which is going to become recent years and is going to use a carbon nanotube for a probe appeared. Since a carbon nanotube is conductivity, it can be used for AFM and STM. J. The carbon nanotube probe is proposed as a high-resolution probe which converts a biological system into a video signal in Am.Chem.Soc.120 volume (1998) 603 page. However, about how only carbon nanotubes are collected out of the most important point, i.e., carbon mixture, and fixing a carbon nanotube to an electrode holder how, it is completely unsolved. Also in this reference, that in which the carbon nanotube adhered to the electrode holder by chance is used for AFM. Moreover, although the BCN system nanotube and BN system nanotube were developed as a nanotube in addition to the carbon nanotube, it was a field completely strange about the directions of these nanotubes.

[0011] Moreover, although the talk changes, a memory apparatus is evolving into a hard disk drive unit from a floppy disk drive unit further to high-density disk equipment as the memory space of a computer increases in recent years. If information is stuffed into high density by small space, since the size per information will become small, what also has a more detailed probe for the I/O is needed. With conventional magnetic-head equipment, it is impossible to make it smaller than fixed, and the limit was

generated to the trend to densification.

[0012]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As mentioned above, the systematic conventional technology which is radicalized in a probe is electrolytic-polishing processing of a metal wire rod, and the lithography of a semiconductor and etching processing. However, since it could not be radicalized in about 100nm in the head radius of curvature of a probe in these processings, it was very difficult to convert vividly the irregularity more than the number atom on the front face of a sample into a video signal. Moreover, the acutance of image which cuts a metal wire rod mechanically by tools, such as a nipper, and is obtained was also inadequate for catching a concavo-convex image vividly. The whisker was also still indefinite technology, and if it resulted in nanotube probes, such as a carbon nanotube, it was a future technical problem. Moreover, conventional magnetic-head equipment was also approaching the limit in size.

[0013] Therefore, this invention is proposing the target thing using a nanotube as a probe for surface signal operation, and establishing the concrete structure and its manufacture method of a probe of a nanotube probe. It is that it is shown that it is the probe which this nanotube probe does not damage simply in atomic heights at the time of a probe scan, that a probe is firmly fixable to an electrode holder so that a probe may not separate from an electrode holder then, and that a probe can be mass-produced further cheaply. Moreover, it is that it is shown that the biological material for which observation of a high resolution was conventionally impossible is vividly observable.

[0014]

[Means for Solving the Problem] this invention be make in order to attain the above-mentioned technical problem , and a probe for surface signal operation of an electronic instrument concerning this invention consist of fixed means to make an electrode holder side fix that end face section where a nanotube , an electrode holder holding this nanotube , and a point of said nanotube be make to project , and have the feature at a point of operate a surface signal by make said point into a probe . Said fixed means is a coating film and a probe for surface signal operation which a necessary field which contains said end face section with this coating film is covered [probe], and makes an electrode holder fix a nanotube is proposed. Moreover, NT bunch which moreover made one of them two or more nanotubes project most ahead in a bunch is formed, and a probe for surface signal operation which an electrode holder was made to fix by using this NT bunch as said nanotube is proposed. Simultaneously, a probe for surface signal operation which formed a coating film for reinforcement also in pars intermedia near the end face section among points of a nanotube is proposed.

[0015] Said electronic instrument is a scan mold probe microscope, and a probe for surface signal operation with which said nanotube detects physical / chemical operation of a sample front face as a probe is proposed. A scanning tunneling microscope, an atomic force microscope, etc. are contained in this scan mold probe microscope. Moreover, said electronic instrument is a magnetic information processor, and a probe for surface signal operation which outputs and inputs magnetic information to magnetic-recording data medium with said nanotube is proposed. Furthermore, a probe for surface signal operation said whose nanotube is a carbon nanotube, a BCN system nanotube, or BN system nanotube is proposed.

[0016] The 1st process which voltage is impressed [process] to inter-electrode [in electrophoresis liquid which distributed a nanotube used as a probe as the manufacture method of this probe], and makes a nanotube adhere to an electrode in the shape of projection, The 2nd process which transfers a nanotube to an electrode holder so that that end face section may adhere to an electrode-holder side, after it carried out microscopic access of an electrode and an electrode holder to which this nanotube was made to adhere in the shape of projection and a point of a nanotube has projected, A process of a probe for surface signal operation of an electronic instrument which consists of the 3rd process which coating processing of the necessary field including a end face section field of a nanotube adhering to an electrode-holder side is carried out [process], and makes an electrode holder fix a nanotube with this coating film is proposed.

[0017] It is operated real-observing said 2nd process within a scanning electron microscope, and in

being required, it proposes a process of a probe which voltage is impressed [probe] between an electrode and an electrode holder and promotes transition of a nanotube. NT bunch which moreover made one of them two or more nanotubes project most ahead in a bunch is formed, and a process of the above-mentioned probe for surface signal operation which an electrode holder was made to fix by using this NT bunch as said nanotube is proposed. Furthermore, a process of a probe for surface signal operation said whose nanotube is a carbon nanotube, a BCN system nanotube, or BN system nanotube is proposed.

[0018]

[Embodiment of the Invention] The electronic instrument using the probe which operates a surface signal is called electronic instrument in this invention. For example, a scan mold probe microscope is contained in this electronic instrument, and this is equipment which picturizes the surface atomic arrangement of a sample using a probe. Moreover, a magnetic information processor is also contained in this electronic instrument, for example, magnetic disk drives, such as a hard disk, are outputting by using the magnetic head as a probe and inputting magnetic information. Therefore, when exchanging a signal between partner front faces, the probe for surface signal operation of this invention not only detects the condition and signal on the front face of a partner, but is included. As an electronic instrument in this invention, a scan mold probe microscope is mainly taken up in below, and this invention is explained to it in detail.

[0019] A scan mold probe microscope is a microscope which makes a sample surface image appear from a detecting signal, detecting physical / chemical operation received from the atom on the front face of a sample by the probe of a probe, and making a probe scan on a front face. A probe is a sensor which detects physical / chemical operation, and a probe says what attached the probe. Although the structures of a probe differ for every class of physical / chemical operation to detect, i.e., microscope, what common is the probe electrode holder which fixed a minute probe and this probe to one. In this invention, a nanotube is used as a probe.

[0020] The scanning tunneling microscope which detects tunnel current in a scan mold probe microscope (STM), The atomic force microscope which detects surface irregularity by Van der Waals force (AFM), The horizontal-force microscope (LFM) which detects the difference in a front face by frictional force, the magnetic force microscope which detects the magnetic interaction between the magnetic field fields of a magnetic probe and a sample side (MFM), There are an electric-field force microscope (EFM) which impresses voltage between a sample and a probe and detects electric-field force inclination, a chemical potential microscope (CFM) which images surface distribution of a chemistry functional group. These microscopes are common at the point which is going to detect the characteristic physical / chemical operation by the probe, and is going to picturize a surface atomic arrangement.

[0021] Drawing 1 is the block diagram of the scanning tunneling microscope (STM) with which this invention is applied. The nanotube probe 1 fixes to electrode-holder 2a, and serves as the probe 2 for detection. The fixing method is mentioned later. It fits into end slot 3a of the electrode-holder set section 3, and this electrode-holder 2a is fixed free [attachment and detachment] with spring pressure. The scan actuator 4 which consists of X piezo 4x and Y piezo 4y and Z piezo 4z does the flexible scan of the electrode-holder set section 3 in the direction of a three dimension of XYZ, and realizes the scan to the sample 5 of the nanotube probe 1. For bias power supply and 7, as for Z five-axis-control circuit and 9, a tunnel current detector and 8 are [6 / an STM display and 10] XY scanning circuits.

[0022] Flexible control of the nanotube probe 1 is carried out in Z five-axis-control circuit at a Z direction so that tunnel current may become fixed in each XY location, and this movement magnitude turns into the amount of irregularity of Z shaft orientations. The surface atom image of a sample 5 is displayed on an STM display as XY scan of the nanotube probe 1 is carried out. In this invention, in exchanging the nanotube probe 1, electrode-holder 2a is removed from the electrode-holder set section 3, and it exchanges by one as a probe 2.

[0023] Drawing 2 is the block diagram of an atomic force microscope (AFM), and the nanotube probe 1 fixes to electrode-holder 2a of right-triangle-like PIRAPIDDO which exists at the head of cantilever 2b,

contacts at right angles to a sample 5, and reads a sample signal to accuracy. It is fixed to substrate 2c and cantilever 2b is fixed to the electrode-holder set section which is not illustrated free [attachment and detachment]. In this format, nanotube probe 1, electrode-holder 2a, cantilever 2b, and substrate 2c constitutes a probe 2 as one, and it is exchanged in the whole probe 2 at the time of exchange of a probe. For example, what is necessary is just to fix by the method of mentioning a nanotube probe later to this, if the probe 87 of the shape of a conventional pyramid shown in drawing 20 is utilized as electrode-holder 2a. A sample 5 is driven in the XYZ direction by the scan actuator 4 which consists of a piezo-electric element. For a reflective mirror and 13, as for a XYZ scanning circuit and 15, a two-piece-housing photodetector and 14 are [11 / semiconductor laser equipment and 12 / an AFM display and 16] Z-axis detectors.

[0024] A sample 5 is made to approach Z shaft orientations until it becomes a predetermined repulsive-force location to the nanotube probe 1, and where Z location is fixed after that, the scan actuator 4 is scanned in the XY direction in a scanning circuit 14. At this time, with the irregularity of a surface atom, cantilever 2b bends, and the reflected laser beam LB carries out location displacement, and carries out incidence to the two-piece-housing photodetector 13. The amount of displacement of Z shaft orientations is computed in the Z-axis detector 16 from the difference of the amount of photodetection of the up-and-down detectors 13a and 13b, and a surface atom image is displayed for this amount of displacement on the AFM display 15 as an atomic amount of irregularity. Although the sample 5 is made the configuration which carries out a XYZ scan with this equipment, the XYZ scan of the probe 2 may be carried out a probe side. Moreover, you may make it vibrate so that the nanotube probe 1 may strike the front face of a sample 5 lightly.

[0025] The nanotube probe 1 shown in drawing 1 and drawing 2 is the nanotube itself, such as a carbon nanotube, a BCN system nanotube, and BN system nanotube. The carbon nanotube (it is also hereafter called CNT) was first discovered also in it. Conventionally, a diamond, graphite, and amorphous carbon are known as a stable allotrope of carbon, and the condition that those structures were also almost determined by X-ray analysis etc. was suited. However, in the steam-cooling object obtained by irradiating graphite by high energy laser in 1985, the fullerene which the carbon atom arranged in the shape of a football will be discovered, and it will be written by C₆₀. Furthermore, the carbon nanotube which the carbon atom arranged to tubed in the cathode sediment generated by DC arc discharge came to be discovered in 1991.

[0026] The BCN system nanotube was compounded based on discovery of this carbon nanotube. For example, the mixed powder of amorphous boron and graphite is evaporated in stuffing and nitrogen gas on a graphite rod. Moreover, a sintering BN rod is evaporated in stuffing and gaseous helium on a graphite rod. Furthermore, BC₄N is used into an anode plate, graphite is used as cathode, and arc discharge is carried out in gaseous helium. The BCN system nanotube with which a part of C atom in a carbon nanotube was replaced by B atom and N atom by these methods was compounded, and the multilayer nanotube BN layer and C layer carried out [the nanotube] the laminating to the shape of the said heart was compounded.

[0027] Moreover, recently, BN system nanotube was compounded very much. This is a nanotube which hardly contains C atom. For example, a carbon nanotube and B-2O₃ powder are put in into a crucible, and it heats in nitrogen gas. Consequently, most C atoms in a carbon nanotube can change into BN system nanotube replaced by B atom and N atom. Therefore, as a nanotube of this invention, a nanotube with common not only a carbon nanotube but BCN system nanotube, BN system nanotube, etc. can be used.

[0028] Since these nanotubes have taken the almost same matter structure as a carbon nanotube, structure explanation makes a carbon nanotube an example and describes it below. The thing of various kinds of configurations where length is the cylindrical carbon matter which has the pseudo-single dimension-structure which is several micrometers in about 1nm - dozens of nm, and a diameter shows a carbon nanotube (CNT) to drawing 3 from a transmission electron microscope photograph is checked. The head has closed (a) with the polyhedron, the head is opening (b), the head has closed (c) in the cone form, and the head has closed (d) with the beak shape. In addition, it is also known that the thing of a

half-doughnut mold exists.

[0029] It turns out that it is a cylinder with the helical structure which the atomic arrangement of a carbon nanotube could shift the graphite sheet, and was rounded off. In order to close the end face of the cylinder of CNT, it turns out that what is necessary is just to put in six five membered rings at a time. That a head configuration is various like drawing 3 ****s with the method of arrangement of a five membered ring being various. It turns out that drawing 4 shows an example of the head structure of a carbon nanotube, and it changes from a flat surface to a curved surface, and has structure which the head closed by arranging a six membered ring around a five membered ring. A round head is a carbon atom, a continuous line portion shows a side front and the dotted-line portion supports the background. For various **** reasons, the versatility of head structure appears to the arrangement method of a five membered ring.

[0030] Since not only a carbon nanotube but the common nanotube is having such tube structure, the rigidity of a nanotube to the direction of a medial axis or the direction of bending is very strong, and is very stable chemically and thermally like graphite etc. Therefore, when it uses as a probe, it is hard to fracture even if it collides with surface atomic heights at the time of a scan. Moreover, since the cross-section diameter is distributed over dozens of nm from about 1nm as mentioned above, if a nanotube with small radius of curvature is chosen, it will serve as most suitable material as a probe which can picturize the fine structure in atomic level vividly. And since it has conductivity, it is utilizable also as a probe for STM only as a probe for AFM. Furthermore, since it is hard to break, it can use also as a probe of other scan mold probe microscopes, such as a horizontal-force microscope.

[0031] Since the process is easy also in a nanotube, it is the carbon nanotube it has turned [carbon nanotube] to cheap mass production method. It turns out that a carbon nanotube is generated in the cathode sediment of arc discharge. Moreover, if an arc discharge method is improved and a catalyst metal is made to mix all over an anode plate, it has also turned out that the carbon nanotube of a monolayer is obtained. A carbon nanotube is compoundable with the CVD method which used catalyst metal particles, such as nickel except an arc discharge method, and cobalt, as the base material. Furthermore, if high power laser light is irradiated under an elevated temperature at the graphite in which the catalyst metal was made to mix, it also turns out that a monolayer carbon nanotube is compoundable. Moreover, these carbon nanotubes also understand that what connoted the metal exists. Moreover, as mentioned above, it turns out that a BCN system nanotube, BN system nanotube, etc. can be cheaply manufactured by the arc discharge method, the crucible heating method, etc., and causes, and the technology of making a metal atom connoting in a nanotube is also being developed.

[0032] However, for example in the manufacture process of a carbon nanotube, it turns out that it is not generated by the simple substance, but only a carbon nanotube is mixed with the carbon nano particle (it is also hereafter called CP for short) of a large quantity, and is generated. Therefore, it will be the requisite for this invention how CNT is recoverable from this mixture to high density.

[0033] this invention person etc. has already proposed the purification method of CNT and refiner by the electrophoresis method in Japanese Patent Application No. No. 280431 [ten to] about this point. CNT can be refined, if carbon mixture is distributed and direct current voltage or alternating voltage is impressed into electrophoresis liquid. If direct current voltage is impressed, CNT will arrange in the shape of a serial to cathode. If alternating voltage is impressed, CNT will arrange in the shape of a serial to both cathode and anode plate by formation of ununiformity electric field. Since the electric mobility of CP was smaller than CNT, the purification of CNT of it was attained with the electrophoresis method using this difference. It has checked that not only a carbon nanotube but a BCN system nanotube and BN system nanotube could use this electrophoresis method for purification.

[0034] This electrophoresis method is used also in operation of this invention. That is, the nanotube by which purification recovery was carried out by the above-mentioned method is distributed in another pure electrophoresis liquid. Into this, by using metal plates, such as knife edge, as an electrode, if opposite arrangement is carried out and direct current voltage is impressed to this, a nanotube will adhere to cathode in the shape of a rectangular cross. If an electrode is arranged so that ununiformity electric field may be formed in the case of alternating voltage, a nanotube will adhere to two poles in the

shape of a rectangular cross. This adhering electrode is used for the manufacturing process of this invention. Of course, other methods of making a nanotube adhere to a knife-edge-like metal plate may be used.

[0035] A nanotube can be distributed as said electrophoresis liquid and the anything in which a nanotube carries out electrophoresis can be used. That is, while a solvent is dispersion liquid, it is also migration liquid. As this solvent, an aquosity solvent, organic solvents, or those mixed solvents can be used, for example, well-known solvents, such as water, an acidic solution, an alkaline solution, alcohol, the ether, the petroleum ether, benzene, ethyl acetate, and chloroform, can be used. More specifically, general-purpose organic solvents, such as isopropyl alcohol (IPA), ethyl alcohol, an acetone, and toluene, can be used. For example, in the case of IPA, it has the carboxyl group as an ion kind of electrophoresis. Thus, what is necessary is just to choose as a solvent synthetically in consideration of the electrophoresis engine performance of a nanotube, dispersibility ability, stability, safety of distribution, etc.

[0036] The case of CNT is shown in drawing 5 as an example of a direct-current electrophoresis method. The electrophoresis liquid 20 which distributed CNT is collected in the hole of a glass substrate 21. Into liquid, opposite arrangement of knife edge 22 and 23 is carried out, and DC power supply 18 are impressed. In electrophoresis liquid, although it is not visible to a naked eye, a very small carbon nanotube (CNT) exists innumerable. This CNT adheres to head marginal 22a of knife edge 22 of cathode in the shape of a rectangular cross. This can be checked with an electron microscope. Although the ununiformity electric field where line of electric force curved are formed in the direction which intersects perpendicularly to a knife-edge flat surface between two electrodes with this equipment, even if it forms homogeneity electric field, it can use as a direct-current electrophoresis apparatus. It is because migration speed is not only fixed and electrophoresis is possible in ununiformity electric field.

[0037] The case of CNT is shown in drawing 6 as an example of an alternating current electrophoresis method. The electrophoresis liquid 20 which distributed CNT is collected in the hole of a glass substrate 21. Into liquid, opposite arrangement of knife edge 22 and 23 is carried out, and AC power supply 19 is impressed through amplifier 26. Among two poles, the same ununiformity electric field as drawing 5 act. Since local ununiformity electric field are actually formed even if it does not constitute ununiformity electric field intentionally, electrophoresis is realizable. In this drawing, the alternating current of 5MHz and 90V is impressed. CNT adheres to the head edges 22a and 23a of knife edge of two electrodes in the shape of a rectangular cross.

[0038] Drawing 7 is a conceptual diagram in the condition that the nanotube 24 adhered to head marginal 23a of knife edge 23. Although the nanotube 24 has adhered to head marginal 23a in the shape of a rectangular cross mostly, there are some which cross diagonally. Moreover, two or more nanotubes may gather, it may have adhered in the shape of a bunch, and this is called the NT bunch 25 (you may call it a nanotube bunch). The radius of curvature of a nanotube is distributed even over dozens of nm from about 1nm. Although it has the advantage which can observe the irregularity of an atomic plane finely when a thin nanotube is chosen as remainder as a probe in this, a nanotube may begin an oscillation by the native mode conversely, and, then, resolution falls. Then, if the NT bunch 25 is used as a probe, the nanotube which projects most ahead in it will do a direct probe function so, and other nanotubes will carry out the operation which controls an oscillation. Therefore, such a NT bunch can also be used as a probe.

[0039] Drawing 8 is the scanning electron microscope image of knife edge to which CNT adhered. Probably, it turns out that CNT adheres to knife edge simply only in electrophoresis actuation. However, CNT has more direction which has crossed diagonally and adhered rather than intersecting perpendicularly with a head edge.

[0040] Processing special for a strength test is carried out to knife edge shown by drawing 8. In this electron microscope equipment, the organic substance as an impurity is contained considerably. Then, when the electron beam was irradiated to this knife edge, it turned out that the carbon film which makes said impurity the fountainhead is formed in this knife-edge front face. Although these details are mentioned later, only a part covers CNT and this carbon film is formed in a knife-edge front face. That

is, the function in which a carbon film makes knife edge fix CNT which had only adhered to knife edge is achieved. Other nanotubes other than CNT can be processed similarly.

[0041] The mechanical strength of CNT on this knife edge was examined. A head pushes by the acute angle member to CNT. Drawing 9 and drawing 10 are the scanning electron microscope images of Ushiro who pushed with Saki who pushes. CNT has bending elasticity even if it curves in the shape of a semicircle, to the extent that it does not break so that drawing 10 may show clearly. If it stops pushing, it will return to the condition of drawing 9. It is also proved [this] that the carbon film is fixing CNT firmly. Thus, even if it curves, it has the fixing force like not making CNT secede from knife edge. This high intensity and high elasticity are a property common to a nanotube, and a nanotube with common BCN system nanotube, BN system nanotube, etc. is the greatest advantage which can be used for the probe of a probe like CNT.

[0042] Drawing 11 is plant layout drawing which transfers a nanotube to the electrode holder for AFM. Electrode-holder 2a protrudes at the head of cantilever 2b in the shape of a pyramid. This is the member made from silicon manufactured by semiconductor planar technique. Usually, although pyramid-like heights are used as an AFM probe, in this invention, these pyramid-like heights are diverted to electrode-holder 2a. The nanotube 24 of knife edge 23 is transferred to this electrode-holder 2a, and let this nanotube 24 be a probe. As for the nanotube on knife edge, it is natural to only have adhered and not to make it fix by the film. These actuation is performed carrying out real-time observation in the scanning electron microscope room 27. Cantilever 2b is movable in the direction of a three dimension of XYZ, and knife edge 23 can carry out migration actuation in the two-dimensional direction of XY. Therefore, very detailed actuation is attained.

[0043] Drawing 12 is a plot plan in front of transition of a nanotube. The head of electrode-holder 2a is made to approach a nanotube 24 microscopic, carrying out direct observation with an electron microscope. By the tip of electrode-holder 2a, electrode-holder 2a is arranged so that a nanotube 24 may be divided into the point chief L and the end face division manager B. Moreover, transition DC power supply 28 for acceleration of transition are arranged, and cantilever 2b is set to a cathode side. However, since it depends for the polarity of DC power supply also on the construction material of a nanotube, polarity is doubled in the direction which promotes transition. Impression of this voltage promotes transition of a nanotube. What is necessary is just to carry out adjustable [of it] according to a transition condition from several volts, although dozens of volts of a voltage value are sufficient. Moreover, this power supply 28 may not exist. If the access distance D becomes smaller than a specific distance, attraction acts among both, and a nanotube 24 will **** to electrode-holder 2a automatically, and will transfer to it. The occurrence of length L and B approaches the layout value of a schedule, so that access distance D is shortened.

[0044] Drawing 13 is a plot plan in the condition that the nanotube 24 adhered to electrode-holder 2a. As for a projection and its end face section 24b, as for the point 24a, only the point chief L has adhered to electrode-holder 2a by the end face division manager's B length. The point 24a becomes a probe. Instead of making one nanotube 24 adhere, the NT bunch 25 can also be made to adhere. Moreover, if transition adhesion of the one nanotube 24 is carried out in many steps, it will become the same as making the NT bunch 25 adhere. Since 1 one nanotube is adjusted to arbitration and it can adhere when it divides into many times, the nanotube which projected most ahead serves as a probe, and a surrounding nanotube controls resonance of the whole probe, it is stable and can create the probe of a high resolution.

[0045] Next, a coating film is formed in the necessary field containing end face section 24b, and electrode-holder 2a is made to fix a nanotube 24 firmly. The coating film 29 covers end face section 24b from a top, and is formed so that drawing 14 may show. even if point 24a used as a probe was caught in atomic heights with the coating film 29, the probe mentioned above -- as -- only bending in the bow condition -- it is -- separating from electrode-holder 2a, or breaking **** -- etc. -- failure can be prevented. The nanotube 24 will be desorbed from electrode-holder 2a at the same time point 24a will be caught, if this coating film 29 does not exist.

[0046] Next, the shaping method of the coating film 29 is explained. The carbon matter which was

mentioned above and which will float in the electron microscope room 27 if an electron beam is irradiated to end face section 24b like deposits one near the end face section, and it forms a carbon film. Let this carbon film be a coating film. In the electron microscope room 27, minute amount installation of the reactant coating gas is carried out, an electron beam decomposes this, and the coating film of the request matter is formed the 2nd. In addition to this, the general coating method is employable. For example, CVD (it is also called the chemistry gaseous-phase depositing method) and PVD (it is also called physical vapor deposition) can be used. In a CVD method, the material is heated beforehand and reaction growth of the coat is carried out for reactant coating gas in respect of a sink and a material list there. Moreover, the low-temperature plasma method which plasma-izes reactant gas and a material-list side is made to carry out coat formation is also one of the CVD(s). On the other hand, there are various kinds of methods, such as the ion plating method and the sputtering method, in PVD from simple vacuum deposition. These methods can apply to this invention selectively, and even a conductive material can be widely used for a coat material according to the use from an insulating material.

[0047] Drawing 15 is the scanning electron microscope image of the completed probe. It turns out that CNT has fixed in the electrode holder as layout. The artificer etc. photoed the AFM image of a deoxyribonucleic acid (DNA) in order to measure the resolution and constancy of this probe. Drawing 16 is the AFM image of DNA and that DNA is crossed or twisted has photoed it clearly. As far as an artificer etc. gets to know, this is the first time that the DNA image clear in this way was obtained until now. As long as it judges from drawing 16, head radius of curvature is 1.2nm or less, and the probe created by this invention can understand that it is very effective on science research.

[0048] Drawing 18 is other shaping methods of a coating film. In order to acquire the image of a high resolution, the smaller one of the head radius of curvature of a nanotube 24 is good. However, if long and slender as mentioned above, a point may carry out a minute oscillation and an image may fade. So, when the thin nanotube 24 is used, the coating film 30 is formed in the field near end face section 24b of point 24a, i.e., pars intermedia 24c. It is effective in pressing down a minute oscillation with the coating film 30, since pars intermedia 24c becomes thickly and thick. This coating film 30 may be simultaneously formed in coating film 29 creation time with the same material, and may be formed with other materials. If it carries out like this, the tip of a nanotube 24 is thin and can create the probe which moreover consists of one nanotube with the thick origin. That is, even if it does not use the NT bunch 25, the probe of a high resolution and high-reliability can be created with one thin nanotube.

[0049] Drawing 18 is the important section perspective diagram of the probe 2 of a scanning tunneling microscope. A nanotube 24 makes point 24a project, and this portion serves as a probe. End face section 24b has fixed with the coating film 29 on electrode-holder 2a. It is intelligible when it is made to correspond with the probe 2 of drawing 1. Since the operation and effect are the same as that of drawing 14, they omit the details.

[0050] The same probe as drawing 18 can use as a probe for I/O of a magnetic disk drive. At this time, an iron atom is embedded at the head of a nanotube, and a magnetic operation is given to a nanotube. Since a nanotube is tubed structure, it can make various kinds of atoms contain in a cylinder. As this one, a ferromagnetic atom is made to contain and magnetic susceptibility is given to a nanotube. Of course, ferromagnetic atoms other than iron are sufficient. The head radius of curvature of a nanotube can output and input about 1nm - dozens of nm and the data recorded by high density all over minute space since it was very small to high degree of accuracy.

[0051] This invention is not limited to the above-mentioned example, and includes the various modifications in the range which does not deviate from the technical thought of this invention, a design change, etc. within the technical limits.

[0052]

[Effect of the Invention] As explained in full detail above, this invention consists of fixed means to make an electrode-holder side fix that end face section where a nanotube, the electrode holder holding this nanotube, and the point of said nanotube are made to project, and relates to the probe for surface signal operation and process of the electronic instrument which makes the point of said nanotube a probe. The coating film is used as one of the fixed means of the. Thus, since a nanotube was made into a

probe, when head radius of curvature is small and it used for the scan mold probe microscope, and the surface atom image of a high resolution can be picturized and it uses for the probe of a magnetic information processor, the input/output control of the magnetic information on high density can be carried out to high degree of accuracy.

[0053] Since rigidity and bending elasticity are very high, it cannot damage, even if it hits a partner body, and a nanotube can attain reinforcement of a probe. Moreover, since a carbon nanotube exists in a large quantity in the cathode sediment of arc discharge and other BCN system nanotubes and BN system nanotubes can also be manufactured to preparation by the similar method, the material cost is very cheap. And by the manufacture method of this invention, since a probe can be mass-produced cheaply, low-pricing of a probe can be realized and research and economic activation can be attained. Since a large quantity can moreover be especially provided with STM required for a new matter invention, or the long lasting probe of AFM cheaply, it can contribute to acceleration of new ED.

[Translation done.]